This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06272288 3

PAA
Annales

Annales
FAP

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1851.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. ARAGO, CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT.

Troisième Série.

TOME TRENTE-TROISIÈME.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,

RUE DU JARDINET, N° 12.

1851.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

OBSERVATIONS SUR LA CHAUX

ET

SUR DEUX NOUVELLES COMBINAISONS DE CETTE BASE AVEC LES SESQUIOXYDES DE FER ET DE CHROME;

PAR M. J. PELOUZE.

Le premier indice de l'existence des composés nouveaux dont la description fait l'objet principal de cette Note, est dû au hasard. J'examinais un minerai de fer terreux, contenant une quantité considérable de chaux; j'en avais fait une dissolution dans l'acide chlorhydrique et je l'avais mêlée avec de la potasse caustique : j'avais obtenu un précipité blanc-jaunâtre, ne présentant d'abord rien de particulier, mais qui devenait parfaitement blanc au bout de quelques heures, puis passait au rouge-ocreux après une exposition plus prolongée au contact de l'air. Cette circonstance fixa mon attention, et, après quelques tentatives infructueuses pour démêler la cause du phénomène que je viens d'indiquer, je reconnus enfin qu'il fallait l'attribuer à une véritable combinaison de chaux et de peroxyde de fer dont l'existence avait jusqu'alors échappé à la connaissance des chimistes. Je pus reproduire à volonté cette com-

binaison en précipitant directement, par une dissolution de potasse caustique, certains mélanges atomiques d'un sel calcaire et d'un sel ferrique.

Lorsqu'on dissout dans l'eau une quantité de perchlorure de fer, représentant 1 équivalent de peroxyde de fer, et qu'on y ajoute 4 équivalents de chlorure de calcium, la potasse en excès, versée dans ce mélange, y forme un précipité couleur chamois, qui devient d'un blanc parfait au bout de quelques heures, et se conserve indéfiniment dans cet état, pourvu qu'on ait le soin de le soustraire au contact de l'air. Le précipité formé d'une manière inverse, c'est-à-dire en versant dans un excès de potasse le mélange des sels calcaire et ferrique, présente la même couleur et devient également blanc au bout de quelque temps. Ce précipité, lavé avec de l'eau bouillie, puis avec de l'eau sucrée, ne lui cède que de la potasse, et l'oxalate d'ammoniaque ne forme qu'un nuage impondérable dans les eaux de lavage; mais si le précipité, au lieu d'être formé comme il vient d'être dit, est fait en présence d'une proportion de sel calcaire supérieure à 4 équivalents pour 1 équivalent unique de sel ferrique, l'eau sucrée lui enlève des quantités de chaux très-notables. Cette circonstance s'explique par la composition même du nouvel oxyde double : il est formé de 1 équivalent de peroxyde de fer et de 4 équivalents de chaux.

On s'explique facilement les phénomènes de coloration et de décoloration que présente ce précipité au moment de sa formation; une partie, très-petite il est vrai, d'hydrate de sesquioxyde de fer se précipite sans s'unir à la chaux : de là la couleur chamois que présente l'oxyde double, couleur qui disparaît complétement par suite de la combinaison ultérieure et complète des deux bases. Quant à la couleur rouge-brique que prend le composé au contact de l'air, elle est due à l'action de l'acide carbonique, qui se porte sur la chaux et met en liberté l'oxyde de fer; aussi retrouve-

t-on, après une exposition suffisante à l'air, la chaux tout entière à l'état de carbonate.

Le ferrite de chaux (c'est ainsi que j'appelle la combinaison de chaux et de peroxyde de fer) est une poudre légère, amorphe, d'une blancheur parfaite, bien qu'il contienne 42 pour 100 de peroxyde de fer; il est insoluble dans l'eau, soit pure, soit sucrée; bouilli avec de l'eau contenant de l'acide carbonique ou un carbonate soluble, il se décompose et prend une couleur rouge-brique: l'oxyde de fer devient libre et se mêle à la chaux transformée en carbonate. Le ferrite de chaux peut bouillir avec de la potasse caustique sans subir aucune altération, ce qu'on reconnaît facilement à ce qu'il reste parfaitement blanc. Tous les acides, même les plus faibles, décomposent le ferrite de chaux en s'unissant à la fois à ses deux éléments basiques.

On peut démontrer de plusieurs manières la composition du ferrite de chaux; en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique, on obtient une dissolution jaune, de laquelle l'ammoniaque précipite tout le fer à l'état d'hydrate de sesquioxyde que l'on calcine: la liqueur, filtrée et réunie aux eaux de lavage, donne, avec l'oxalate d'ammoniaque, un précipité d'oxalate de chaux que l'on transforme en sulfate. L'analyse ainsi faite sur un ferrite obtenu avec un excès de chaux et lavé, indique constamment, pour 1 équivalent de peroxyde de fer, 4 équivalents de chaux. Il est probable que le précipité contient de l'eau de combinaison; mais comme il est pour ainsi dire impossible de le dessécher complétement sans le décomposer en partie, je me suis borné à déterminer le rapport respectif des deux oxydes dont il est formé.

J'ai d'ailleurs constaté que cet oxyde double, bien lavé, ne contenait pas de potasse; en le décomposant complétement par l'acide carbonique, traitant ensuite par de l'eau bouillante et évaporant celle-ci presque à siccité, le résidu

de l'évaporation était pour ainsi dire nul et ne formait aucun précipité avec une dissolution concentrée de bichlorure de platine.

D'un autre côté, quand on précipite par la potasse 1 équivalent de perchlorure de fer étendu d'eau, mêlé à 4 équivalents de chlorure de calcium, le précipité devient parfaitement blanc au bout de quelques heures; tandis que si l'on n'ajoute à cette dissolution que 3 équivalents, 3 $\frac{1}{2}$ équivalents, 3 $\frac{3}{4}$ équivalents de chlorure de calcium, le précipité reste coloré, même après avoir été abandonné à lui-même pendant plusieurs mois. Cette dernière expérience suffirait seule pour montrer que le ferrite de chaux, supposé anhydre, a pour formule

$$Fe^2O^3, 4CaO;$$

ce qui correspond à la composition centésimale suivante :

Fe^2O^3.....	1000	41,66
4 CaO.....	1400	58,34

Indépendamment de sa grande instabilité, le ferrite de chaux est remarquable en ce que, bien que contenant presque la moitié de son poids de peroxyde de fer, il a une couleur blanche pour ainsi dire comparable à celle de la neige.

J'ai déjà dit que le ferrite de chaux, obtenu en précipitant, par une dissolution alcaline, un mélange de 1 équivalent de perchlorure de fer et de 4 équivalents de chlorure de calcium, ne devenait blanc que plusieurs heures après sa précipitation. J'ajouterai qu'on peut l'obtenir tel, en quelques minutes, en soumettant à l'ébullition le précipité et la liqueur avec laquelle il est mêlé.

Enfin, quand la chaux excède 4 équivalents, le ferrite de chaux est tout à fait blanc au moment de sa préparation, mais alors il est mêlé avec un excès de chaux.

Chaux et oxyde de chrome.

Chromite de chaux. — J'ai dû chercher à remplacer l'oxyde de fer dans la combinaison précédemment décrite, par plusieurs autres oxydes d'une composition analogue, et j'y suis parvenu pour quelques-uns d'entre eux, et particulièrement pour le sesquioxyde de chrome.

Lorsqu'on verse un excès de potasse caustique dans une dissolution formée par un mélange de 1 équivalent d'alun de chrome et de 2, 3, 4, etc., équivalents de calcium, il se produit un précipité vert, et la liqueur qui le surnage est incolore. Comme l'hydrate de sesquioxyde de chrome pur est soluble dans une dissolution de potasse froide avec laquelle il forme une liqueur verte, l'expérience précédente me faisait déjà supposer la formation d'une combinaison de chaux et de sesquioxyde de chrome.

Les précipités contenant, pour 1 équivalent de sesquioxyde de chrome, plus de 2 équivalents de chaux, cèdent leur excédant de chaux à l'eau sucrée, de telle sorte qu'on arrive à un composé unique : Cr^2O^3, 2 Ca O.

Le même composé se produit d'une manière plus simple encore en substituant l'ammoniaque à la potasse; mais ici l'excès de chaux, au lieu de se précipiter, reste en dissolution dans l'ammoniaque. Le précipité bien lavé, traité par l'acide sulfurique faible, puis étendu d'alcool, donne un précipité blanc de sulfate de chaux, tandis que la liqueur et les eaux de lavage laissent déposer, sous l'influence de l'ammoniaque, tout le sesquioxyde de chrome qu'elles contenaient.

Plusieurs analyses sur l'oxyde double lavé ont donné pour formule

$$Cr^2O^3, 2\,CaO,$$

qui représente en centièmes :

Cr^2O^3.....	957	57,75 pour 100
2 Ca O.....	700	42,25 pour 100

Le chromite de chaux se présente sous la forme d'un précipité vert légèrement gélatineux, sans saveur bien sensible, insoluble dans l'eau pure, dans l'ammoniaque et dans la potasse; beaucoup plus lentement et difficilement décomposable que le ferrite de chaux par l'acide carbonique libre ou par les carbonates, et ne pouvant d'ailleurs se dessécher sans éprouver une décomposition.

Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il se change peu à peu en chromate de chaux; l'équation suivante explique cette réaction :

$$Cr^2O^3, 2\,CaO + O^3 = 2\,(CrO^3, CaO).$$

L'absorption de l'oxygène se fait à une température peu élevée et de beaucoup inférieure au rouge sombre. J'ai plusieurs fois constaté ce fait en chauffant le chromite de chaux dans une étuve. On s'aperçoit de cette transformation en traitant ce composé par de l'acide chlorhydrique avec lequel il dégage du chlore, comme le font les chromates.

Le chromite de chaux calciné dans un tube ouvert, à la chaleur de la lampe à alcool, fournit encore du chromate de chaux, mais la plus grande partie du sesquioxyde de chrome se sépare sous la forme d'une poudre verte d'apparence cristalline.

La formation de cette combinaison d'oxyde de chrome et de chaux dans les circonstances qui viennent d'être indiquées, fait voir clairement le résultat inexact auquel on arriverait en voulant précipiter dans une analyse l'oxyde de chrome par un alcali, soit à chaud, soit à froid, en présence d'un sel calcaire.

J'ai dit que le composé de sesquioxyde de chrome et de chaux était insoluble dans une dissolution froide de potasse; mais, lorsque la proportion de chaux est, relativement à celle du sesquioxyde de chrome prise pour unité, inférieure à 2 équivalents, la potasse redissout non-seule-

ment l'oxyde de chrome, mais la chaux elle-même ; aussi, on obtient avec la potasse un précipité soluble dans un excès de cet alcali avec deux dissolutions, formées, l'une de 20 parties d'alun de chrome et 1 partie de marbre dissous dans l'acide chlorhydrique, et l'autre de 10 parties d'alun de chrome et 1 partie de marbre.

La précipitation complète d'un mélange d'alun de chrome et de chlorure de calcium en excès même très-considérable, présente une circonstance toute particulière, mais qu'un examen approfondi permet d'expliquer très-nettement; la liqueur surnageant le précipité ne contient que des traces impondérables de chaux ; c'est que les sels de chaux, en présence d'un excès de potasse, laissent déposer la totalité de la chaux, et cette chaux, dans l'expérience précédente, vient simplement se mélanger au chromite de chaux.

Cette insolubilité de la chaux dans une dissolution alcaline est assez remarquable pour être signalée à l'attention des chimistes.

Lorsqu'on fait bouillir une partie de potasse ou de soude caustique avec 100 parties d'eau, et un excès, quelque grand qu'il soit, d'hydrate de chaux, par exemple 10 grammes, la liqueur filtrée, soit à chaud, soit à froid, ne retient pas plus d'un cinquante-millième de chaux. Bien que la balance ne puisse pas facilement servir à constater d'aussi minimes traces de chaux, il n'en est pas moins certain que les nombres précédents sont plutôt un maximum qu'un minimum, car l'oxalate d'ammoniaque introduit dans une dissolution qui ne contient qu'une seule partie de chaux pour 50 000 parties d'eau, y forme un précipité sensiblement plus apparent que dans le cas précédent.

Il résulte de cette expérience que la potasse et la soude, soit à l'état solide, soit en dissolution même très-étendue, ne peuvent jamais se trouver mêlées avec de la chaux, même alors que ces alcalis ont été préparés avec un excès,

quelque considérable qu'il soit, de chaux et en présence même des eaux les plus calcaires.

Comme je devais m'y attendre, après avoir constaté les faits que je viens d'indiquer, une dissolution alcaline de potasse ou de soude, complétement privée d'acide carbonique, produit un abondant précipité dans l'eau de chaux, même très-étendue d'eau. Ce précipité, qui se confond par l'aspect avec celui que produit l'acide carbonique, ne paraît être autre chose que de la chaux même.

Sa formation bien simple est due à son insolubilité dans une liqueur alcaline.

Comme conséquence de cette insolubilité, il s'ensuit que, lorsqu'on verse de l'eau de chaux dans la dissolution qui provient de l'action de la chaux éteinte sur les carbonates de potasse ou de soude, dans le but de reconnaître le degré de causticité de ces alcalis, il doit y avoir et il se forme toujours, en effet, un précipité blanc; de sorte que le terme extrême de la préparation de la potasse et de la soude caustiques ne peut être indiqué, comme on l'a prétendu à tort, par l'absence de précipité, et que pour le constater il faut avoir recours à d'autres réactions.

J'ai cherché si l'ammoniaque partagerait avec la potasse ou la soude la propriété de rendre la chaux insoluble; comme l'ammoniaque est souvent employée dans les recherches analytiques, et qu'elle présente certains inconvénients lorsqu'elle est carbonatée, il était utile de s'assurer si la chaux éteinte lui enlevait l'acide carbonique, sans entrer elle-même en dissolution.

Lorsqu'on agite avec de l'hydrate de chaux de l'ammoniaque liquide mêlée de carbonate d'ammoniaque, l'acide carbonique est entièrement enlevé à l'état de carbonate insoluble, mais une partie de la chaux reste en dissolution dans l'ammoniaque.

Je cite cette réaction, parce qu'il y a des cas, dans l'analyse, où l'acide carbonique doit être séparé de l'ammo-

niaque, tandis qu'une petite quantité de chaux est indifférente au résultat que l'on cherche.

Chaux et alumine.

La chaux se combine à l'alumine dans les mêmes conditions que les oxydes de fer et de chrome.

Lorsqu'on dissout dans l'eau 2 parties d'alun et qu'on y ajoute une dissolution aqueuse de 10 parties de potasse à l'alcool, le chlorure de calcium forme dans la liqueur un précipité gélatineux et blanc d'aluminate de chaux qui retient la totalité de l'alumine.

Quel que soit le degré d'alcalinité de la liqueur, on n'y retrouve plus d'alumine; celle-ci n'apparaît que lorsqu'on soumet le mélange à l'action de la chaleur.

Chaux et acide phosphorique.

La combinaison de la chaux et de l'acide phosphorique se forme quand on verse du chlorure de calcium dans un mélange de phosphate de soude et de potasse caustique; la liqueur ne retient pas la plus légère trace d'acide phosphorique.

Chaux et silice.

La chaux s'unit à la silice avec laquelle elle forme un précipité blanc insoluble qu'on obtient en versant du chlorure de calcium dans un excès de potasse caustique mêlée à du silicate de potasse. La dissolution ne retient pas de silice, car, lorsqu'on la sature par un acide et qu'on l'évapore à siccité, le résidu est entièrement soluble dans l'eau.

Chaux, alumine et silice.

Lorsqu'on traite par une dissolution de chlorure de calcium un mélange d'alun et de silicate alcalin dans un excès de potasse caustique, il se forme un abondant précipité qui contient à la fois de la silice, de l'alumine et de la chaux; la liqueur qui surnage ce dépôt, sursaturée par de l'acide

azotique, ne produit aucun précipité avec l'ammoniaque; d'où il suit qu'elle ne contient pas d'alumine. Évaporée à sec avec un excès d'acide et desséchée à 200 degrés, le résidu se redissout entièrement dans l'eau acidulée, ce qui démontre aussi que la même liqueur ne contient pas d'acide silicique.

Il se précipite donc, dans l'expérience ci-dessus indiquée, une substance composée des mêmes éléments que le feldspath à base de chaux.

Comme la formation du feldspath à base de chaux par la voie humide n'a jamais été examinée et qu'elle peut présenter un haut degré d'intérêt au point de vue géologique, je me propose de poursuivre l'examen de cette combinaison et de rechercher si, comme on peut déjà le supposer, elle est vraiment identique avec le feldspath.

ANALYSES DE TRENTE-QUATRE ÉCHANTILLONS AUTHENTIQUES DE SELS DE VARECHS;

PAR M. GOLFIER-BESSEYRE.

Les sels de varechs ont pris une telle importance commerciale, que depuis une dizaine d'années, l'Administration des finances a dû à plusieurs reprises s'en émouvoir.

En effet, ces sels se sont introduits avec tant d'avantages dans un si grand nombre d'industries, par exemple chez les verriers, les salpêtriers, les fabricants de produits chimiques, les raffineurs de sels, les agriculteurs, etc., qu'en 1841, l'Administration des douanes, s'inquiétant de la prodigieuse quantité de sel marin jouissant de l'immunité des droits au moyen de ces sels, envoya au Comité consultatif des Arts et Manufactures trente-deux échantillons recueillis par elle sur les divers points de provenance de nos côtes, afin d'en obtenir tous les renseignements relatifs à leur composition chimique respective.

Aujourd'hui, l'intérêt de l'Administration publique a perdu beaucoup de l'importance qu'il avait avant la loi sur l'impôt du sel. Mais les consommateurs, ainsi que les producteurs de sels de varechs, ont chaque jour de plus en plus besoin d'être renseignés sur la valeur réelle de ces produits.

M. Payen, dans son *Précis de Chimie industrielle,* a consacré un chapitre au développement de tout ce qui est essentiel à l'industrie et au commerce des sels de varechs.

C'est, je pense, ce qu'on a publié de plus positif sur cette matière; cependant, généralement, on croit encore à une moyenne de composition chimique de ces sels, et à l'invariabilité de leur caractère chimique le plus saillant, dû à la présence de l'iode.

Dans l'espoir de donner quelques nouveaux renseignements utiles, et pour ces divers motifs, je me hasarde à publier des analyses que j'ai faites sur trente-quatre échantillons authentiques, et qui, si elles ne peuvent donner tous les éclaircissements dont les divers intéressés ont besoin, du moins pourront-elles, assurément, fournir quelques bons enseignements dans les transactions auxquelles les sels de varechs donnent lieu.

Toutes ces analyses ont été faites par les procédés indiqués par M. Gay-Lussac, seulement j'ai cru devoir adopter pour type le poids équivalent de l'acide sulfurique hydraté, préférablement à celui de 5 grammes de cet acide; et conséquemment, j'ai dû prendre également pour toutes mes liqueurs titrées, le poids équivalent de chaque réactif employé.

Par ce moyen j'évite un très-grand nombre de divisions par le nombre 142°,72, représentant les degrés alcalimétriques anciens, correspondant aux poids des équivalents chimiques. De plus, quand on opère sur 10, sur 100 ou sur 1 000, le nombre de degrés de liqueur titrée employés

se traduit de suite en centièmes et en poids équivalent de la substance cherchée.

Cette méthode d'analyse offre beaucoup d'autres avantages, tels, par exemple, qu'une irréprochable exactitude (surtout en faisant un fréquent usage de synthèses); de garantir presque entièrement contre les accidents de laboratoire, qui occasionnent tant de pertes de temps; de dispenser presque de l'usage d'une très-bonne balance; car les pesées, dix fois, cent fois, et, dans certains cas, mille fois plus fortes, dont on fait usage, peuvent très-bien s'effectuer sur une balance ordinaire, puisque par ce moyen on rend les causes d'erreurs dix fois, cent fois ou mille fois plus petites.

Je me suis déjà demandé si ce ne serait pas une publication utile, que celle d'une brochure où se trouverait développé dans tous ses détails ce mode particulier d'analyse immédiate, qui pendant plus de quinze années a pris, au Bureau de Garantie de Paris, une si grande extension dans la solution des cas litigieux soumis à l'illustre Gay-Lussac?

Quoi qu'il en soit, voici d'une manière générale la marche suivie dans ces trente-quatre analyses.

Après avoir pilé, tamisé chaque échantillon, et en avoir fait dessécher convenablement la poudre, en agissant de la même manière pour tous, ces échantillons ont été mis en réserve dans des bocaux soigneusement bouchés.

J'ai pesé de chaque échantillon 200 grammes, que j'ai épuisés en les soumettant chacun à quatre lessivages d'un demi-litre d'eau, puis j'ai fait évaporer à siccité; de cette manière, j'ai obtenu le rendement brut des matières solubles et insolubles de chaque échantillon.

Avant de commencer l'analyse des substances solubles, je me suis éclairé sur la teneur de chaque échantillon, par une analyse qualitative, puis j'ai opéré en général sur une quantité fixe de 70 grammes de ces matières salines (c'est-à-dire une quantité suffisante pour, après l'avoir entière-

ment transformée en chlorures de potassium et de sodium, pouvoir me fournir au moins 50 grammes de ce mélange).

J'ai fait redissoudre chacun de ces 70 grammes dans suffisante quantité d'eau; il en est résulté, le plus ordinairement, un petit résidu insoluble ou peu soluble; par exemple, pour le n° 24, échantillon d'Audierne, que je cite de préférence parce qu'il est le plus varié dans sa composition chimique, le résidu, formé de sulfate de chaux, pesait 95 centigrammes, et conséquemment réduisait à $69^{gr},05$ la quantité de sels réellement en expérience.

Comme le résultat final qu'on se propose d'obtenir par l'expérimentation consiste à transformer tous les sels de potasse ou de soude en chlorures, j'ai commencé par saturer les carbonates qui sont peu importants dans ces sels, et que j'ai toujours attribués à la soude; cette saturation s'est faite au moyen d'un acide chlorhydrique au titre de 100 degrés pour l'équivalent chimique; j'ai noté avec soin le nombre de degrés employés.

Après avoir saturé les sulfates par un chlorure de barium au titre de 100 degrés et noté ce résultat, comme cet échantillon est un de ceux qui avaient accusé de l'hyposulfite, j'ai recueilli par filtration la dissolution de toutes les substances salines, et mis à évaporer à siccité pour y faire détoner avec soin 10 grammes de chlorate de potasse, après quoi les sels ont été repris par l'eau pure et saturés de nouveau par notre chlorure de barium; le nouveau nombre de degrés employés, noté.

Enfin, pour la dernière expérience, il a fallu réévaporer la dissolution claire de ces sels, qui n'étaient plus alors qu'un mélange de chlorures de potassium et de sodium. Du mélange salin recueilli et broyé, 50 grammes mis dans les conditions décrites par M. Gay-Lussac, avec 200 grammes d'eau, ont produit un abaissement de température, duquel j'ai déduit le rapport exact dans lequel se trouvaient les deux chlorures.

Après avoir noté ce dernier résultat, ayant tous les éléments du calcul nécessaire pour résumer l'analyse, j'ai d'abord déduit le sulfate de potasse en multipliant la fraction $\frac{KO, SO^3}{100}$ par le nombre de degrés de chlorure de barium employés ; cette quantité se rapportant à la somme des sels en expérience, laquelle somme doit être dès lors diminuée de la différence de poids qui existe entre le sulfate de potasse et le chlorure de potassium.

Puis de même pour l'hyposulfite et le carbonate de soude, en ayant soin de tenir compte de la correction nécessitée par la transformation de NaO, S^2O^2 en NaO, SO^3, en tenant compte également du chlorure de potassium introduit par les 10 grammes de chlorate de potasse ; car, à défaut de cette correction, le rapport des deux chlorures cherchés aurait été faussé.

Comme aussi il a fallu, avant de sortir les quantités nettes de chaque dosage, avoir égard aux différences de poids d'un sel passant à un autre état ; de même qu'il a fallu retrancher la différence de poids du sulfate de potasse qu'on attribuait à la quantité de sels employée, avec le chlorure de potassium qu'on y faisait naître ; de même aussi il a fallu ajouter à la somme des sels en expérience, la différence de poids du carbonate de soude que l'on y transformait en chlorure de sodium.

J'abrége ces détails de calculs, parce que je suppose qu'il serait plus convenable d'en placer le développement dans un Traité d'analyse que dans ces Annales, où ils paraissent être par trop élémentaires. Cependant je crois ne pouvoir me dispenser de mentionner une nécessité imposée quelquefois par la nature propre des sels qu'on analyse.

Je m'explique : sachant qu'*un mélange à proportions équivalentes de sulfate de soude et de chlorure de potassium agit exactement comme les mêmes sels transformés en sulfate de potasse et en chlorure de sodium*, il est dès

lors indifférent d'attribuer tout l'acide sulfurique à la potasse ou à la soude; seulement il faut toujours, en définitive, pouvoir comparer la somme des substances dosées avec la quantité de sels soumise à l'analyse.

Ayant jugé plus avantageux d'imputer tout l'acide sulfurique à la potasse, ceci, adopté comme règle générale, a pu être appliqué dans la plupart des cas; mais l'échantillon déjà cité, n° 24, est un de ceux qui se sont refusés à cette possibilité. Ainsi, en attribuant tout l'acide sulfurique à la potasse, on obtiendrait:

Sulfate de potasse.....	30,23
Hyposulfite de soude....	1,61
Chlorure de sodium.....	43,31
Carbonate de soude.....	0,88
	75,95

au lieu de 69,05 de sels en expérience, ce qui est impossible.

Mais en supposant qu'il s'y trouve réparti dans un certain rapport aux quantités de potassium et de sodium, on trouve:

Sulfate de potasse.....	7,55
Hyposulfite de soude....	1,61
Sulfate de soude.....	18,52
Chlorure de sodium.....	27,67
Carbonate de soude...	0,80
Chlorure de potassium...	12,85
	69,00

Résultat satisfaisant, qui, transformé en centièmes, donne:

Sulfate de potasse.....	10,94
Hyposulfite de soude....	2,33
Sulfate de soude.....	26,54
Chlorure de sodium.....	40,10
Carbonate de soude.....	1,16
Chlorure de potassium..	18,93
	100,00

Le type étudié pour le dosage de l'iodure de potassium consistait en un chlorite alcalin, se traduisant en 400 degrés équivalent de 100 milligrammes d'iodure de potassium, étendus de 100 grammes de chlorure de sodium; d'où $1^{o} = 0^{gr},00025$ d'iodure de potassium.

Un grand nombre de synthèses, faites au moyen de quantités variables de ces agents, m'ont rendu constamment les quantités normales, en opérant, il est vrai, toujours de la même manière, avec des quantités d'hydrate d'amidon, proportionnellement semblables, et m'arrêtant au point où toute coloration par l'iode disparaît sous l'influence d'un excès de chlorite.

Les sels provenant de 100 grammes de chaque échantillon, traités de la même manière et dans des circonstances absolument semblables, m'ont donné les résultats les plus variés, mais cependant très-importants. Je n'affirme point que les échantillons qui ne m'ont point donné traces d'iodure n'en contenaient point, seulement ils en contiendraient si peu, que 100 grammes de ces sels n'en peuvent témoigner.

J'ai cru remarquer que ceux qui ne donnaient aucune trace d'iodure ont sensiblement donné des traces de brome; il serait au moins curieux de vérifier si certaines plantes jouissent réellement de la propriété d'absorber plutôt des bromures que des iodures.

N'ayant à doser que des quantités insignifiantes de sulfures, je me suis également servi d'un réactif très-étendu, préparé au moyen de $3^{gr},224$ de cuivre étendu au volume de 500 centimètres cubes; d'où $1^{cc} = 0^{o},1$.

Je crois devoir résumer ce travail par le développement du travail lui-même, sous la forme d'un tableau synoptique indiquant dans la 1re colonne les numéros d'ordre de chaque échantillon; dans la 2e, l'indication des départements qui les ont produits; dans la 3e, la désignation des provenances, commençant leur classification par l'échantillon d'Audres-

selles (Pas-de-Calais), continuant par ceux de la Seine-Inférieure, puis de la Manche, etc., et ainsi de suite, en suivant le littoral jusqu'à Noirmoutiers (Vendée), et terminant par celui des salines d'Hyères (Var).

J'aurais pu ajouter à ce tableau un grand nombre d'analyses d'autres échantillons de varechs; je ne l'ai point fait, n'étant pas certain de leur origine, et supposant pouvoir trouver des différences notables, en raison de la localité qui les a produits.

La 4e et la 5e colonne donnent le rendement brut de chacun de ces sels, en matières solubles et en matières insolubles.

Les 6e, 7e et 8e colonnes donnent en grammes la teneur de 100 grammes des matières solubles pour chaque échantillon en sulfate de potasse, chlorure et iodure de potassium; les indications de cette dernière ont été fournies par une analyse séparée, faite sur 100 grammes de sels bruts.

Les 9e, 10e, 11e et 12e colonnes donnent la teneur en grammes, et pour 100 grammes de matières solubles de chaque échantillon, en chlorure de sodium, carbonate, sulfate et hyposulfite de soude.

Dans les 13e et 14e colonnes, j'ai mentionné le rapport réel des sels de potassium et de sodium, en les supposant transformés en un même sel : par exemple, en chlorure de potassium et en chlorure de sodium.

Enfin la 15e colonne relate les observations particulières à chaque analyse.

Au moyen de ce tableau, je crois avoir mis en relief les différentes faces sous lesquelles on peut envisager les sels de varechs. Je pense également avoir fourni aux intéressés des renseignements que j'ai tout lieu de croire positifs.

(*Voir le tableau*, pages 22-23.)

NUMÉROS d'ordre.	DÉSIGNATION des départements.	DÉSIGNATION de la provenance de ces varechs. (En suivant les côtes à partir du Pas-de-Calais.)	RENDEMENT brut par 100 kil. de cendres, en sels.	te... se...
1	Pas-de-Calais	D'Audresselles près Boulogne	25,00	
2		Id.	20,50	
3		Sans désignation de localité	61,00	
4	Seine-Inférieure	Ménil-à-Caux, commune de Criel	28,75	
5		Eletot	57,00	
6		Etretat	62,50	
7	Manche	Jouville, capitainerie de Marcouf	39,00	
8		Gatteville, capitainerie de Barfleur	48,00	
9		Fermanville, id.	40,00	
10		Rhétoville, id.	44,00	
11		Querqueville, capit. de Cherbourg	45,50	
12		Becquets, id.	41,25	
13		Auderville, capitain. de Beaumont	44,20	
14		Aumonville, id.	67,00	
15		Dielette, capitainerie de Dielette	52,50	
16		Granville (échantillon venu récemment à l'état de sel)	»	
17		Des côtes de la Manche sans désignat. de localité.	38,50	
18	Finistère	Ile Beniguet	41,25	
19		Idem	54,50	
20		Labrevais, arrondissement de Brest	39,00	
21		Pointe du Raz	41,50	
22		Primelin, arrondissem. de Quimper	50,00	
23		Audierne, id.	43,00	
24		Id. id.	32,00	
25		Plouhinec, id.	49,25	
26		Esquibien, id.	76,87	
27		Plozevet, id.	41,00	
28		Ile Glénans	48,50	
29		Ile Quéménes	51,00	
30	Vendée	Noirmoutiers	45,50	
31		Idem. 1re qualité,	57,50	
32		Idem. 2e qualité	39,50	
33		Idem. 3e qualité	43,25	
34	Var	Salines d'Hyères	72,50	

(*) Les indications portées dans cette colonne sont les résultats obtenus par une analyse séparée su...

NOTA. — J'ai remarqué que la plupart de ceux qui n'accusaient point de traces d'iode témoign...

ES ET NATURE DES SELS CONTENUS DANS 100 GRAMMES DE SELS BRUTS.						RAPPORT RÉEL des sels de potassium et de sodium dans ces analyses transformés, par exemple,		OBSERVATIONS.
de potasse.		Sels de soude.						
Chlor. de potassium.	Iodure de potassium (*)	Chlorure de sodium.	Carbonate de soude.	Sulfate de soude.	Hyposulfite de soude.	en chlorure de potassium.	en chlorure de sodium.	
4,08	traces.	47,72	»	18,25	»	30,53	69,47	Traces insignifiantes de sulfure
14,60	traces.	18,89	»	25,08	10,77	45,26	54,74	
17,05	traces.	55,57	»	»	traces.	40,44	59,56	
6,47	»	9,56	4,85	35,53	»	49,47	50,53	
18,65	»	29,31	4,97	29,17	»	35,79	64,21	
23,30	traces.	15,85	13,95	29,07	»	40,00	60,00	
2,76	»	61,07	»	»	0,45	36,84	63,16	
18,54	0,0008	42,93	5,74	»	2,30	49,47	50,53	
24,45	»	34,64	0,75	25,22	»	38,95	61,05	
14,56	»	50,56	1,26	»	»	45,26	54,74	
15,01	0,0051	48,74	0,70	»	»	47,37	52,63	Traces de sulfure.
19,86	»	45,45	0,27	»	»	51,58	48,42	Idem.
24,02	»	42,24	3,20	»	»	51,58	48,42	
24,26	»	41,82	1,92	»	»	53,68	46,32	
8,70	0,0048	53,80	3,40	»	»	38,95	61,05	
5,47	»	50,66	2,40	»	»	40,92	59,08	
4,14	0,0220	53,36	»	»	»	43,16	56,84	0,07 de sulfure.
27,08	0,0104	41,05	»	»	»	56,84	43,16	
8,78	0,0100	61,51	»	»	»	51,58	48,42	
0,36	0,0066	67,99	2,59	»	»	26,31	73,69	Traces de sulfure.
18,88	»	60,11	»	»	»	38,95	61,05	
23,45	0,0090	49,76	2,13	»	»	47,37	52,63	
35,03	0,0260	35,96	12,20	»	7,95	43,16	56,84	Traces de sulfure
18,93	»	40,10	1,16	26,54	2,33	31,58	68,42	
18,64	0,0140	53,78	2,77	»	»	41,05	58,95	
32,47	0,0080	44,23	2,34	»	»	51,58	48,42	
6,72	0,0090	64,13	0,34	»	»	32,63	67,37	
20,06	0,0160	29,04	1,87	30,39	»	38,95	61,04	
33,01	0,0060	34,11	6,57	»	»	55,79	44,21	0,004 de sulfure.
10,05	»	41,99	9,49	»	14,95	36,84	63,16	
29,37	»	29,90	16,70	»	14,39	45,26	54,74	
31,36	»	24,67	12,76	»	20,14	47,37	52,63	Traces de sulfure un peu plus notables.
19,49	»	35,53	7,65	»	10,89	48,42	51,58	Idem.
12,19	»	69,93	15,51	»	»	12,63	87,37	L'essai alcalimétrique dans cet échantillon a déterminé la séparation de 1 gr,88 d'acide silicique.

nes desdits sels.
lement de l'odeur du brome.

NOTE SUR L'ANALYSE DES ALLIAGES DE CUIVRE ET DE ZINC;

PAR MM. RIVOT,
Directeur du laboratoire de l'École des Mines,

ET BOUQUET,
Attaché au Bureau d'essai.

Les procédés de séparation du zinc et du cuivre, consignés dans les Traités d'analyse les plus estimés, sont basés sur l'emploi de l'hydrogène sulfuré ou sur celui de la potasse. M. Henri Rose conseille l'hydrogène sulfuré, et proscrit absolument l'emploi de la potasse comme donnant toujours de l'oxyde de cuivre renfermant une certaine proportion d'oxyde de zinc.

Nous devons citer encore les expériences nombreuses que M. Pelouze a faites dans le but de procurer à la science une méthode facile et rapide pour l'analyse des alliages de cuivre; ces expériences, consignées dans deux Mémoires insérés dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tomes XVI et XVII, peuvent être indiquées comme un modèle d'exactitude et de précision, quant au dosage du cuivre.

Le procédé de M. Pelouze consiste, on le sait, à précipiter le cuivre par une solution titrée de sulfhydrate de soude, dans une liqueur ammoniacale; mais l'oxysulfure de cuivre obtenu peut difficilement être filtré par suite de l'oxydation rapide qu'il éprouve au contact de l'air.

De là la nécessité presque indispensable de doser le zinc par différence.

Chargés de faire, pour le Bureau d'essai de l'École des Mines, les analyses d'un grand nombre d'échantillons de laiton, nous avons été conduits à faire des expériences sur la séparation du cuivre et du zinc, et nous avons constaté que l'hydrogène sulfuré ne peut donner de résultat satisfaisant.

Si l'on opère dans une liqueur peu acide, l'hydrogène sulfuré précipite la presque totalité du zinc en même temps que le cuivre, à l'état de sulfures; si la liqueur est fortement acide, il y a toujours une proportion notable de sulfure de zinc entraîné avec le sulfure de cuivre, quel que soit le degré d'acidité de la liqueur.

En cherchant un autre procédé de séparation, nous avons reconnu que la potasse, employée avec certaines précautions, peut séparer très-nettement l'oxyde de cuivre de l'oxyde de zinc.

Nous pensons devoir faire connaître nos expériences, qui sans doute paraîtront intéressantes aux chimistes qui s'occupent d'analyse minérale.

Emploi de l'hydrogène sulfuré.

Les expériences dans lesquelles nous avons cherché à séparer, par l'emploi de l'hydrogène sulfuré, des quantités pesées de cuivre et de zinc, ont été conduites de la manière suivante :

Les deux métaux sont dissous dans l'acide nitrique, les nitrates sont évaporés et transformés en oxydes, et les oxydes dissous dans l'acide chlorhydrique. Dans la liqueur chlorhydrique plus ou moins acide, on fait passer un excès d'hydrogène sulfuré. Le précipité, contenant tout le cuivre et une partie du zinc à l'état de sulfures, est reçu sur un filtre et lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Il est ensuite séché, séparé du filtre et dissous dans l'eau régale. La liqueur est rendue ammoniacale, et le cuivre est précipité par la potasse à l'état d'oxyde. Comme vérification, on réduit l'oxyde de cuivre par l'hydrogène, et l'on dose le cuivre à l'état métallique.

Le zinc se trouve dans deux liqueurs; d'abord dans la liqueur chlorhydrique, traitée par l'hydrogène sulfuré; ensuite dans la liqueur alcaline, de laquelle le cuivre a été précipité par la potasse.

Dans la première, on peut évaluer la proportion qui a échappé à l'action de l'hydrogène sulfuré, en a de l'ammoniaque et de l'hydrosulfate d'ammoniaq zinc contenu est précipité à l'état de sulfure; le sul reçu sur un filtre, séché avec soin, bien séparé du puis transformé en oxyde par grillage et calcination

Pour doser le zinc contenu dans la liqueur alca faut saturer les alcalis par un acide, et précipiter le z un carbonate alcalin. Le précipité, bien lavé et séc transformé en oxyde par calcination.

Expériences.

A.— En opérant, ainsi que nous venons de l'in sur un alliage de cuivre et de zinc contenant :

	gr
Cuivre.....	0,96
Zinc.....	1,04

et en rendant la liqueur chlorhydrique, avant son ment par l'hydrogène sulfuré, assez acide pour rougi chement le papier de tournesol, mais sans mes quantité d'acide; nous avons obtenu, dans trois expér pour la quantité de zinc *non précipité* par l'hyd sulfuré,

	gr
Première expérience...	0,055
Deuxième expérience..	0,060
Troisième expérience..	0,080

Ces résultats indiquent la précipitation presque co du zinc par l'hydrogène sulfuré, résultat confirm l'examen de la liqueur alcaline, après précipitati cuivre par la potasse.

B. — Nous avons opéré ensuite sur des liqueurs acidité déterminée; nous avons pris :

	gr
Zinc.....	0,82
Cuivre.....	0,85

Les deux métaux ont été transformés en oxydes, puis dissous dans une liqueur contenant :

Eau.....	200 grammes,
Acide chlorhydrique fumant....	20 grammes.

En traitant la liqueur par l'hydrogène sulfuré, et dosant le zinc *non précipité,* nous avons trouvé :

Zinc..... $0^{gr},672$

ce qui donne pour le zinc, précipité en même temps que le cuivre,

Zinc..... .... $0^{gr},148$

soit 18 pour 100.

C. — Nous avons pris :

	gr
Zinc.....	1,10
Cuivre.....	1,10

Les métaux ont été transformés en oxydes, et ceux-ci dissous dans une liqueur composée de :

Eau.....	200 grammes,
Acide chlorhydrique fumant....	50 grammes.

En opérant comme précédemment, nous avons trouvé :

	gr
Zinc non précipité par l'hydrogène sulfuré....	1,016(*)
Zinc précipité par l'hydrogène sulfuré.....	0,084

soit 7,63 pour 100 de zinc précipité par l'hydrogène sulfuré.

Dans cette expérience, le dosage du cuivre nous a donné :

Oxyde de cuivre précipité par la potasse... $1^{gr},39$

(*) Dans les calculs nous avons admis ponr équivalent du zinc le nombre 406, et pour celui du cuivre le nombre 395. Nous avons vérifié ce dernier nombre plusieurs fois, en transformant en oxyde des poids déterminés de cuivre métallique bien pur, et régénérant le cuivre métallique par l'hydrogène.

et, en réduisant l'oxyde de cuivre par l'hydrogène, nous avons obtenu :

Cuivre métallique.	1gr,098

Nous nous sommes assurés qu'après la précipitation du cuivre, la liqueur alcaline renfermait une quantité très-notable de zinc.

D. — En opérant sur un mélange de :

	gr
Cuivre.	1,00
Zinc..... ...	0,54

et dissolvant les oxydes dans une liqueur composée comme dans l'expérience précédente :

Eau.....	200 grammes,
Acide chlorhydrique fumant....	50 grammes,

nous avons obtenu, par l'emploi de l'hydrogène sulfuré,

	gr
Zinc non précipité.....	0,416
Zinc précipité...	0,124

soit 22,90 pour 100 de zinc précipité par l'hydrogène sulfuré.

Le dosage du cuivre nous a donné :

	gr
Oxyde de cuivre précipité par la potasse.....	1,250
Cuivre provenant de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène.	0,995

E.— En opérant de la même manière, et avec la même proportion d'eau et d'acide chlorhydrique, sur un mélange composé de :

	gr
Cuivre	0,70
Zinc.....	1,20

nous avons obtenu :

	gr
Zinc non précipité par l'hydrogène sulfuré	1,088
Zinc précipité par ce réactif.....	0,112

soit 9,30 pour 100 de zinc précipité en même temps que le cuivre par l'hydrogène sulfuré.

Le dosage du cuivre nous a donné :

	gr
Oxyde de cuivre.....	0,870
Cuivre (par la réduction de l'oxyde par l'hydrogène)...	0,692

F. — Nous avons opéré sur le mélange :

	gr
Cuivre.....	1,00
Zinc.....	1,04

Les deux métaux ont été transformés en oxydes, et ceux-ci dissous dans une liqueur contenant :

Eau.....	125 grammes,
Acide chlorhydrique fumant... ...	125 grammes.

La dissolution était, par conséquent, beaucoup plus acide que les liqueurs employées ordinairement dans les analyses.

L'hydrogène sulfuré a précipité tout le cuivre, mais en même temps une certaine quantité de zinc; nous avons trouvé :

	gr
Zinc non précipité par l'hydrogène sulfuré...	0,920
Zinc précipité par ce réactif.....	0,120

soit 11,54 pour 100 de zinc précipité en même temps que le cuivre.

Ces expériences nous semblent bien prouver que l'hydrogène sulfuré ne peut être employé seul pour la séparation du cuivre et du zinc; quelle que soit l'acidité de la liqueur dans laquelle on fait passer l'hydrogène sulfuré, le sulfure de cuivre entraîne une proportion variable, mais toujours très-notable de zinc.

Il résulte également de ces expériences que si l'on dissout dans l'eau régale le précipité donné par l'hydrogène sulfuré, et si l'on précipite le cuivre à l'état d'oxyde par la potasse, dans la liqueur rendue préalablement ammoniacale, on arrive à des résultats très-exacts pour le dosage du cuivre.

Emploi de la potasse.

Nous avons été par là conduits à employer la potasse pour la séparation des deux métaux. Ce procédé de séparation a, du reste, été conseillé par Vauquelin, dans une Note sur l'analyse du laiton, insérée dans les anciennes *Annales de Chimie*, 1re série, t. XXVIII.

Vauquelin conseille de dissoudre le laiton dans l'acide nitrique, de précipiter la solution à froid, et dans un vase fermé, par la potasse, de saturer la liqueur filtrée par l'acide sulfurique, et de précipiter le zinc par le carbonate de potasse.

Ce procédé nous a donné de très-bons résultats, mais nous avons trouvé avantage à précipiter l'oxyde de cuivre par la potasse, seulement après avoir rendu la liqueur ammoniacale. L'oxyde de cuivre obtenu ne retient pas d'oxyde de zinc; il ne contient pas non plus de potasse, tandis qu'en opérant sur une liqueur non ammoniacale, il est presque impossible d'enlever toute la potasse à l'oxyde de cuivre par des lavages à l'eau bouillante même longtemps prolongés.

La précipitation de l'oxyde de cuivre par la potasse, dans une liqueur ammoniacale, se fait très-bien vers la température de 70 à 80 degrés; à une température plus élevée, l'oxyde de cuivre s'attache fortement aux parois de la fiole, et l'on est forcé de le dissoudre dans un acide pour le précipiter de nouveau.

Il est nécessaire de n'opérer que sur des liqueurs étendues, et de ne pas employer un trop grand excès de potasse; dans des liqueurs concentrées, ou par un excès d'alcali, on obtient de l'oxyde de cuivre retenant avec ténacité une forte proportion de potasse.

Procédé d'analyse. — En résumé, pour analyser un alliage de cuivre et de zinc, nous opérons ainsi qu'il suit :

Nous dissolvons l'alliage dans l'acide azotique; nous éten-

dons d'eau et nous saturons l'acide par l'ammoniaque; dans la liqueur ammoniacale, nous mettons un léger excès de potasse pure en morceaux, et nous laissons chauffer doucement au bain de sable jusqu'à ce que la décoloration soit complète, ou jusqu'à ce que la liqueur ne sente plus l'ammoniaque. Nous filtrons et nous lavons l'oxyde de cuivre à l'eau bouillante.

Dans la liqueur alcaline, nous ajoutons de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la réaction devienne acide, puis nous précipitons le zinc par le carbonate de soude. Avant de filtrer, nous faisons chauffer pendant sept à huit heures au bain de sable, afin de bien chasser l'acide carbonique libre. Le précipité est ensuite filtré, lavé à l'eau bouillante, séché, séparé du filtre et calciné.

Les deux métaux sont ainsi dosés à l'état d'oxyde. Nous avons analysé par ce procédé les deux mélanges :

	gr	gr
Cuivre.....	1,00	0,70
Zinc.....	1,00	1,10

et nous avons obtenu :

	gr	gr
Oxyde de cuivre...	1,25	0,870
Oxyde de zinc.....	1,260	1,350

répondant à zinc, 1gr,008, 1gr,08.

En réduisant l'oxyde de cuivre par l'hydrogène, nous avons eu :

Cuivre métallique.....	0gr,997	0gr,692

Quand la proportion de zinc est très-grande, on arrive à une séparation bien plus facile en employant d'abord l'hydrogène sulfuré, reprenant le précipité de sulfure par l'eau régale, rendant la dissolution ammoniacale et précipitant le cuivre par la potasse. Le dosage du cuivre est alors très-exact, celui du zinc l'est un peu moins parce qu'il est divisé en deux parties. On pourrait, il est vrai, réunir les

deux liqueurs qui contiennent le zinc, après avoir chassé l'hydrogène sulfuré de l'une par la chaleur, et après avoir rendu l'autre acide, et alors précipiter le zinc en une seule fois. Mais dans une liqueur ainsi composée, c'est-à-dire contenant une certaine quantité d'un sel de potasse, on ne peut pas chercher à précipiter le zinc à l'état de sulfure. L'oxydation rapide que ce sulfure éprouve au contact de l'air s'oppose à ce qu'il puisse subir des lavages prolongés et cependant nécessaires pour qu'il soit possible de lui enlever tout le sel de potasse. Il faut donc employer le carbonate de soude, et, dans ce cas encore, le précipité est d'autant plus difficile à laver que sa masse est plus grande. Nous avons obtenu des résultats assez satisfaisants en divisant en deux le dosage du zinc.

Ainsi, dans les expériences citées plus haut D, E, F, dans lesquelles nous avons opéré sur les quantités de zinc :

$0^{gr},54$	$1^{gr},20$	$1^{gr},04$

nous avons obtenu d'un côté :

Zinc non précipité par l'hydrogène sulfuré, précipité ensuite de la liqueur chlorhydrique par l'ammoniaque et l'hydrosulfate, puis dosé à l'état d'oxyde :

$0^{gr},416$	$1^{gr},088$	$0^{gr},920$

Zinc précipité de la liqueur potassique acidifiée, par le carbonate de soude et dosé également à l'état d'oxyde :

$0^{gr},117$	$0^{gr},109$	$0^{gr},115$

ce qui donne pour le zinc total obtenu dans les trois expériences :

$0^{gr},533$	$1^{gr},197$	$1^{gr},035$

nombres suffisamment rapprochés des quantités de zinc employées.

Les résultats que nous venons d'exposer nous paraissent assez satisfaisants pour prouver que la séparation du zinc

et du cuivre réussit bien par l'emploi de la potasse, ou encore par l'emploi de l'hydrogène sulfuré et de la potasse.

Quant à l'hydrogène sulfuré seul, il donne des résultats toujours très-inexacts.

Du reste, l'hydrogène sulfuré, comme agent de séparation des métaux dans des liqueurs acides, conduit souvent à des résultats imparfaits. Ainsi ce réactif ne peut pas être employé pour séparer le plomb du zinc; il donne même des résultats bien plus inexacts que pour la séparation du cuivre et du zinc. La raison en est bien simple : on peut précipiter entièrement le cuivre par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur chlorhydrique très-acide, tandis que la précipitation du plomb ne réussit bien que dans une liqueur étendue et peu acide; or, dans ce cas, la presque totalité du zinc est précipitée en même temps que le plomb. Nous avons eu, au laboratoire de l'École des Mines, plusieurs exemples de la précipitation complète du zinc dans les analyses de minéraux contenant blende et galène, et dans lesquels la proportion de la blende dépassait 50 pour 100.

Ainsi encore, dans les analyses des alliages renfermant nickel et cuivre, l'hydrogène sulfuré, employé pour la séparation des deux métaux, précipite toujours avec le cuivre une très-notable proportion de nickel, bien que la dissolution chlorhydrique des deux métaux soit extrêmement acide.

Nous ne nous étendrons pas maintenant davantage sur ce sujet, nous réservant de faire connaître plus tard les résultats des expériences que nous avons entreprises sur l'emploi de l'hydrogène sulfuré dans les analyses.

SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE POUR OBTENIR DES COMBINAISONS CRISTALLISÉES PAR LA VOIE SÈCHE;

PAR M. EBELMEN.

Lu à l'Académie des Sciences dans la séance du 3 mars 1851.

SECOND MÉMOIRE.

J'ai eu l'honneur de présenter, il y a trois ans environ, à l'Académie, l'exposé d'une nouvelle méthode de cristallisation par la voie sèche, qui m'a permis de reproduire, à l'état de cristaux parfaits, un certain nombre de combinaisons chimiques infusibles à la température de nos fourneaux, qu'on rencontre dans le règne minéral, et dont plusieurs sont des pierres rares et précieuses. Les cristaux obtenus étaient petits à la vérité, mais très-nets, et présentaient tous les caractères tirés de la forme, de la dureté, de la densité, de la composition chimique, de l'action sur la lumière polarisée qu'on observe dans les espèces minérales analogues. Les résultats que je soumets aujourd'hui viennent compléter et étendre ceux déduits de mon précédent travail; en modifiant les conditions de l'expérience, j'ai obtenu des cristaux, sinon plus nets, du moins bien plus volumineux que les premiers. J'ai étendu et varié les expériences sur l'emploi des divers dissolvants de la voie sèche, et j'ai pu préparer ainsi quelques nouvelles combinaisons cristallisées analogues à des espèces minérales connues, et qui me paraissent fournir des types auxquels on doit rapporter la composition de ces espèces.

On me permettra de rappeler ici, en quelques mots, le principe de la méthode qui m'a servi pour obtenir ces combinaisons.

Les chimistes obtiennent beaucoup de combinaisons cris-

tallisées, en dissolvant dans l'eau, l'alcool ou d'autres liquides appropriés, les éléments de ces combinaisons, et en soumettant le tout à l'évaporation spontanée. Quand la liqueur est saturée, le corps dissous se sépare à l'état de cristaux, qui tantôt renferment, tantôt ne renferment pas en combinaison une certaine proportion définie du dissolvant au milieu duquel ils se sont formés. Or, nous connaissons des corps qui sont volatils à de très-hautes températures, et qui cependant, à un degré de chaleur un peu moindre, sont des dissolvants énergiques pour la plupart des oxydes métalliques infusibles à ces températures. L'acide borique, le borax, l'acide phosphorique, certains phosphates alcalins sont dans ce cas. Il était naturel de penser qu'en abandonnant à l'évaporation, à une haute température, une dissolution de certains oxydes dans un de ces corps vitreux, on parviendrait à obtenir des combinaisons cristallisées. L'expérience a complétement vérifié cette prévision.

Dans mes premiers essais, je me suis principalement servi d'acide borique comme dissolvant. Les expériences ont été faites à la chaleur des fours à porcelaine de Sèvres. Les conditions étaient loin d'être favorables pour obtenir des cristaux un peu volumineux. On sait, en effet, que la cuisson de la porcelaine se fait dans ces fours, en élevant lentement leur température jusqu'à la chaleur blanche, et qu'on arrête le feu, quand on a atteint cette limite, après vingt-quatre ou trente heures à partir du commencement de la cuisson. L'évaporation de l'acide borique ne pouvait donc avoir lieu que pendant les cinq ou six dernières heures de feu, et à des températures variant d'une manière progressive. La quantité de matière sur laquelle on pouvait opérer était forcément limitée par cette circonstance, et l'on conçoit qu'il n'ait pas été possible d'obtenir des cristaux plus volumineux que ceux qui ont été présentés à cette époque à l'Académie. Je faisais remarquer, à la fin de mon Mémoire, que l'emploi d'un four à feu continu et à tempé-

rature suffisamment élevée, permettrait très-probablement d'obtenir les mêmes cristaux avec des dimensions bien plus considérables, et, par conséquent, de faire des applications industrielles de cette méthode de cristallisation.

Un de nos industriels les plus distingués, M. Bapterosses, fabricant de boutons en pâte céramique à Paris, a bien voulu mettre à ma disposition les fours à feu continu dont il se sert pour la cuisson de ses boutons. Les moufles dans lesquelles s'opère cette cuisson sont constamment chauffées à la chaleur du blanc naissant. Cette température est peut-être inférieure à celle à laquelle on arrive dans les fours à porcelaine, mais l'expérience a prouvé qu'elle était parfaitement suffisante pour le but que je me proposais.

Les résultats dont j'ai maintenant à rendre compte à l'Académie, ont été obtenus, soit dans les fours à porcelaine de Sèvres, soit dans les fours de M. Bapterosses. J'exposerai d'abord ceux qui concernent les minéraux de la nombreuse famille des spinelles.

Du spinelle magnésien, ou aluminate de magnésie.

J'ai obtenu, en 1847, le spinelle magnésien en cristaux bien nets, présentant l'octaèdre régulier ou l'octaèdre tronqué sur toutes ses arêtes, l'octaèdre émarginé de Haüy. Les cristaux que j'ai présentés étaient colorés en rose par l'oxyde de chrome, comme le rubis spinelle de la nature; d'autres étaient incolores quand ils étaient obtenus avec l'alumine et la magnésie seulement. Une petite quantité d'oxyde de cobalt a donné des octaèdres d'un très-beau bleu. L'addition de l'oxyde de fer a donné des octaèdres semblables au pléonaste.

J'ai répété les expériences dans une des moufles de M. Bapterosses, en opérant sur une plus grande quantité de matière. J'ai employé dans une des expériences jusqu'à 500 grammes de mélange d'alumine, de magnésie, de chromate de potasse et d'acide borique, et la capsule qui le ren-

fermait est restée dans le four pendant huit jours consécutifs (1).

Les cristaux de spinelle qui ont été obtenus sont parfaitement reconnaissables à l'œil nu. Ils sont sous la forme d'octaèdres tronqués sur les douze arêtes; quelques-uns ont jusqu'à 3 et 4 millimètres de côté. Ceux qui se sont formés les premiers sur le fond de la capsule sont très-fortement colorés. Les derniers obtenus, qui sont les plus volumineux, ne présentent plus qu'une très-légère teinte rosée; quelques-uns même sont complétement incolores, ce qui prouve que la matière colorante, l'oxyde de chrome, s'est concentré dans les premiers produits de la cristallisation. Ils sont généralement transparents, et leurs faces possèdent un très-grand éclat.

J'ai pu déterminer facilement, avec le goniomètre à réflexion, les angles d'un des cristaux obtenus qui se présentait sous la forme de l'octaèdre émarginé. Voici les nombres obtenus, mis en regard des angles déduits du calcul :

	Observation.	Calcul.
P sur C =	144°.50′	144°.44′. 8″
P sur P =	109.30	109.28.16

Les autres caractères minéralogiques sont identiques à ceux du spinelle magnésien naturel. Je n'ai rien à ajouter à cet égard aux indications de mon premier Mémoire.

Les résultats obtenus dans les moufles de M. Bapterosses ne me laissent aucun doute sur la possibilité de fabriquer industriellement le rubis spinelle.

Spinelle zincifère ou gahnite.

Cette espèce n'avait pas été préparée par moi dans mon premier travail. L'atmosphère des fours à porcelaine étant toujours réductive notablement, le zinc était volatilisé en grande partie pendant la cuisson, et les résultats de l'expérience ne présentaient rien de satisfaisant. J'ai été plus

(1) Les produits de cette expérience ont été mis sous les yeux de l'Académie.

heureux dans les essais que j'ai faits dans les moufles de M. Bapterosses.

Dans une première expérience, j'ai employé les proportions suivantes, qui correspondent, à peu près, à 1 équivalent de chacun des deux oxydes :

Alumine.....	6	grammes.
Oxyde de zinc.....	5	»
Acide borique fondu.....	6	»

La matière est restée dans la moufle pendant dix-huit heures ; elle s'était transformée en un amas de petits octaèdres réguliers, transparents et incolores. Ils rayent le quartz sans difficulté. Ils ont été purifiés en les laissant en digestion avec de l'acide chlorhydrique, qu'on a renouvelé tant qu'il a dissous quelque chose.

La densité des cristaux a été trouvée égale à 4,58 à la température de 10°,5.

Leur analyse a été faite au moyen du bisulfate de potasse. On a séparé l'alumine de l'oxyde de zinc par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acétique. On a obtenu :

Alumine.....	55,9
Oxyde de zinc.....	44,1
	100,0

résultats qui correspondent exactement à ceux que fournit le calcul de la formule

$$Al^2O^3, ZnO.$$

Dans une seconde préparation, j'ai opéré sur des masses plus considérables, et j'ai cherché à déterminer si le spinelle zincifère se colorerait par l'oxyde de chrome de la même manière que le spinelle magnésien.

J'ai employé les proportions suivantes :

Alumine.....	25	grammes.
Oxyde de zinc.....	30	»
Acide borique fondu.....	35	»
Bichromate de potasse.....	1	»

La capsule est restée dans la moufle pendant cinq jours ;

une partie de la matière était encore liquide au bout de ce temps. On a mis la capsule de platine en digestion dans l'acide chlorhydrique faible pour dissoudre les borates en excès. Au bout de quelques jours, on a vu apparaître des cristaux transparents d'une magnifique couleur de rubis, qui présentent, comme le spinelle magnésien, la forme de l'octaèdre émarginé. Leur forme est parfaitement déterminable à l'œil nu; quelques-uns ont de 2 à 3 millimètres de côté.

L'oxyde de zinc est très-notablement en excès dans le mélange qui a été fait pour cette seconde expérience. Il en résulte la formation d'un borate de zinc fusible, qui sert, pour ainsi dire, d'eau mère pendant la cristallisation, et facilite le développement des cristaux. Cette expérience prouve que le spinelle à base d'oxyde de zinc peut se colorer en rouge par l'oxyde de chrome, tout aussi bien que l'aluminate de magnésie. Il m'a paru même que la teinte des cristaux à base d'oxyde de zinc était plus riche, moins violacée que celle des rubis magnésiens.

L'aluminate de zinc n'a point encore été rencontré dans la nature à l'état de pureté. Le minéral connu sous le nom de *spinelle zincifère* ou *gahnite*, et qui se présente sous forme d'octaèdres réguliers colorés en brun ou en vert foncé, renferme toujours plusieurs centièmes d'oxyde de fer, auxquels il doit sa couleur et son opacité. Sa densité varie, suivant M. Beudant, entre 4,23 et 4,70.

Si l'on compare les propriétés des cristaux naturels que l'on désigne sous le nom de *gahnite*, avec celles de l'aluminate de zinc obtenu artificiellement, on y trouvera, je pense, la preuve des services que la synthèse chimique peut rendre à la minéralogie, en lui fournissant les types des espèces auxquels les corps naturels analogues devront être rapportés. Nous reviendrons sur ce sujet à la fin de ce Mémoire.

On peut facilement s'assurer que le volume atomique de

heureux dans les essais que j'a[illegible] celui de l'aluminate de M. Bapterosses.

[illegible] densité 3,542. Son poids ato-

Dans une première expérien[illegible] tions suivantes, qui correspon[illegible] = 25,2. Pour l'aluminate de valent de chacun des deux oxyd[illegible] : 4,58 = 25,1. Les volumes peuvent donc être considérés

Alumine.....
Oxyde de zinc.....
Acide borique fondu.

[illegible] *de cadmium.*

La matière est restée dans [illegible] l'alumine et l'oxyde de cadheures; elle s'était transformé[illegible] au spinelle zincifère. taèdres réguliers, transparent[illegible] de platine :

quartz sans difficulté. Ils ont é[illegible] gr
digestion avec de l'acide chlo[illegible] 7,5
tant qu'il a dissous quelque ch[illegible] 15,0
..... 12,5

La densité des cristaux a é[illegible] fondu à la température des température de 10°,5.

Leur analyse a été faite au [illegible] bout de trois jours, la capOn a séparé l'alumine de l'o[illegible] couverte de cristaux transsulfuré dans une liqueur acéti[illegible] pour rayer le quartz, pos-

Alumine.....
Oxyde de zinc.

[illegible] qui affectent la forme de [illegible] millimètres de longueur; [illegible] terminés avec toute la

résultats qui correspondent [illegible] est égale à 3,00. Ces cristaux [illegible] et de l'acide borique. Tout le calcul de la formule

$$Al^2O^3$$

[illegible] lisé avec la majeure partie [illegible] cristaux se produisent dans [illegible]. Nous reviendrons sur plus considérables, et j'ai [illegible] position quand nous parlerons nelle zincifère se colorera[illegible] même manière que le spin[illegible]

J'ai employé les proporti[illegible] *nophane.*

Alumine.....
Oxyde de zinc.....
Acide bo[illegible]
Bichron

[illegible] température, dans un vase [illegible] portions convenables d'alumine, [illegible], on peut obtenir, ainsi que [illegible], de petits cristaux qui pré-

La capsule [illegible]

...ne, la dureté, la densité de la cymophane na-
...istaux obtenus dans les premières expériences
...sibles qu'au microscope, et leurs angles n'a-
...ire mesurés. La ténuité de ces cristaux était due
...ent à ce que le borate d'alumine et de glucine
...une liquidité fort imparfaite à la température à
...a cristallisation pouvait s'opérer. En employant
...ortions d'alumine et de glucine différentes de celles
...spondent à un équivalent de chacune des bases, les
...s obtenus n'ont pas été plus satisfaisants.

...pensé qu'on obtiendrait une cristallisation plus nette
...oduisant dans les matières à fondre une certaine pro-
...on d'une base qui ne se combine pas à l'alumine, et
...forme, avec l'acide borique, un borate fusible et indé-
...composable à la chaleur blanche. J'ai employé, dans ce but,
...la chaux. Le mélange à fondre a été composé dans les
...proportions suivantes :

	gr
Alumine.....	12,00
Glucine.....	3,50
Carbonate de chaux.....	10,00
Acide borique fondu.....	14,00

Les matières ont été placées dans une capsule de platine, et introduites dans une moufle à cuire les boutons; elles y sont restées pendant sept jours consécutifs. La matière, mise en digestion dans l'acide nitrique, s'est désagrégée, et il s'en est séparé deux espèces de cristaux : les uns, en fibres soyeuses très-allongées, paraissent identiques à l'alumine boratée $(Al^2O^3)^3BO^3$, dont il sera question plus loin; les autres, bien plus volumineux, et qu'il est facile d'isoler par le triage de l'alumine boratée, sont de la cymophane dans un état parfait de pureté.

Ces cristaux, dont quelques-uns ont 5 à 6 millimètres de longueur, sont transparents, et présentent une très-légère teinte verdâtre : ils rayent aisément la topaze. Leur densité a été trouvée à 12 degrés égale à 3,759.

D'après M. Beudant, la densité de la cymophane varie entre 3,65 et 3,8. M. Awdejew a trouvé 3,734 pour la densité de la cymophane du Brésil. La densité des petits cristaux que j'avais préparés en 1847, avait été trouvée égale à 3,727.

L'examen des formes identifie complétement les cristaux obtenus avec la cymophane naturelle.

On sait que la cymophane a pour forme primitive un prisme rhomboïdal droit, sous l'angle d'environ 120 degrés. La plupart des cristaux naturels présentent une face g_1 parallèle à la petite diagonale de la base du prisme, et suivant laquelle les cristaux sont très-allongés. Il existe un clivage suivant la base P du prisme, et un autre suivant la face g_1, indiquée sur la base du prisme par des stries parallèles à la petite diagonale de la base.

Les cristaux artificiels de cymophane sont simples ou groupés.

Les cristaux simples présentent, comme les cristaux naturels, le prisme à six faces, très-allongé suivant la face g_1, les deux faces M, M du prisme primitif, et les modifications e_1 à l'intersection de la face g_1 avec la base. Voici les angles que j'ai obtenus au goniomètre; j'ai mis en regard les angles correspondants obtenus par M. Descloizeaux dans son travail sur la cymophane (1) :

	Cristaux artificiels.	Cristaux naturels. (Descloizeaux.)
	°	°
M sur M.....	120. 0	120
g_1 sur M.....	120. 0	120
g_1 sur P.....	90. 0	90
e^1 sur P.....	154.55	155

On reconnaît très-nettement sur ces cristaux la trace d'un clivage parallèle à la base P du prisme.

Les cristaux groupés présentent généralement la macle

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XIII, page 329.

en forme de cœur qui est si fréquente parmi les cristaux naturels. On sait que dans cette macle les deux faces verticales g_1, g'_1 des deux cristaux adjacents sont inclinées l'une sur l'autre de 60° 9′. Ces macles sont celles qu'on observe sur les cristaux du Brésil et de Haddam. On trouve aussi dans les cristaux artificiels des macles formées de trois cristaux groupés sous l'angle de 60 degrés, et qui sont analogues aux macles que présentent les cristaux de l'Oural.

Les cristaux artificiels présentent donc non-seulement les mêmes angles et la même forme primitive que les cristaux naturels, mais encore le *facies* ordinaire et les principaux accidents de la cristallisation de ceux-ci.

Les cristaux artificiels de cymophane agissent très-énergiquement sur la lumière polarisée. On s'en assure aisément avec l'appareil de Noremberg.

J'ai cherché à reconnaître, dans une autre expérience, si l'addition du chrome, comme matière colorante, donnerait aux produits la couleur verte des cristaux de l'Oural, ou la couleur rouge que prennent, par cette addition, le spinelle magnésien et la gahnite, qui cristallisent en octaèdres réguliers, mais qui ont une formule analogue à celle de la cymophane. J'ai ajouté au mélange 1 pour 100 de bichromate de potasse, et j'ai conduit la cristallisation comme à l'ordinaire. Les cristaux obtenus ont la même forme que les cristaux incolores; ils sont seulement moins volumineux, quoique aisément déterminables à la loupe. Ils sont transparents, et d'un vert un peu sombre. Cette coloration verte fait place au violet-rouge, soit par réflexion, soit par transmission, quand on examine les cristaux à la lumière artificielle.

La cymophane naturelle est presque toujours en cristaux roulés et arrondis; aussi n'est-ce que depuis peu de temps qu'on a pu en déterminer avec exactitude la forme cristalline. On pourra maintenant préparer aisément cette espèce bien cristallisée, et dans des dimensions assez notables pour qu'elle puisse figurer dans les cabinets de minéralogie.

Chromites.

On n'a trouvé jusqu'à présent dans la nature qu'une seule combinaison de l'oxyde de chrome avec les bases; c'est le fer chromé des minéralogistes, qui cristallise en octaèdres réguliers. Il renferme, outre les oxydes de fer et de chrome, des quantités notables d'alumine et de magnésie. M. Abich a montré qu'on pouvait rapprocher ce minéral des spinelles, en groupant ensemble l'alumine et le sesquioxyde de chrome, d'une part, et, de l'autre, le fer à l'état de protoxyde et la magnésie.

Cette assimilation n'était pas admise généralement par les minéralogistes. J'ai cherché, dans mon précédent travail, à préparer directement du fer chromé cristallisé, et j'ai réussi à en obtenir trois variétés différentes, cristallisées toutes les trois en octaèdres réguliers, et présentant tous les caractères distinctifs de l'espèce naturelle. J'ai préparé, en outre, le chromite de magnésie Cr^2O^3, MgO, également en octaèdres réguliers.

Chromite de manganèse. — J'ai indiqué, dans mon précédent Mémoire, la préparation du chromite de manganèse : on le prépare avec l'oxyde de chrome, l'oxyde de manganèse et l'acide borique, chauffés ensemble sur du platine, dans le four à porcelaine. La matière d'un noir foncé que l'on obtient présente, au microscope, un grand nombre d'octaèdres réguliers. Le temps ne m'avait pas permis de séparer et d'analyser les cristaux.

On isole facilement les cristaux octaèdres en traitant la matière par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, tant que cet acide dissout quelque chose. Le résidu, insoluble, comprend la matière cristalline, formée tout entière d'octaèdres réguliers d'un gris de fer demi-métallique. Leur densité est de 4,87; leur dureté est assez forte pour rayer le quartz : leur poussière est brune. Ils sont complétement inattaquables par les acides.

J'ai analysé cette matière en la traitant au creuset d'argent par la potasse et le nitre, qui l'attaquent très-aisément. On a repris par l'eau : la liqueur a été laissée quelque temps à l'air, et l'on y a ajouté quelques gouttes d'alcool pour précipiter tout le manganèse. Celui-ci a été redissous et précipité de nouveau par la potasse; il a été dosé à l'état de protoxyde. Quant à la liqueur qui renfermait le chromate, je l'ai fait bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique, auquel on a ajouté un peu d'alcool, puis l'oxyde de chrome a été précipité par l'ammoniaque. J'ai obtenu, en considérant le manganèse comme étant à l'état de protoxyde :

Sesquioxyde de chrome.....	69,1
Protoxyde de manganèse....	31,3
	100,4

La composition du chromite de manganèse peut donc être représentée aussi par la formule

$$(Cr^2O^3, MnO),$$

qui donnerait :

Cr^2O^3.....	956	68,2
MnO.....	446	31,8
	1402	100,0

Chromite de zinc. — Le chromite de zinc ne peut pas être obtenu dans le four à porcelaine à cause de l'action qu'exercent sur l'oxyde de zinc les gaz réducteurs de l'atmosphère du four. Je l'ai préparé en plaçant dans une des moufles du four à boutons le mélange suivant, renfermé dans une capsule de platine à fond plat :

Oxyde de chrome vert.....	20	grammes.
Oxyde de zinc.....	35	»
Acide borique fondu.....	40	»

La capsule est restée cinq jours dans la moufle; elle renfermait une matière criblée de cavités, dans lesquelles

on distinguait à la loupe de très-petits cristaux. En la traitant par l'acide chlorhydrique, elle se désagrége. Il se dissout beaucoup de borate de zinc, et il se sépare en sable cristallin complétement inattaquable par les acides. C'est le chromite de zinc.

Le chromite de zinc, examiné au microscope, se présente sous forme d'octaèdres réguliers très-brillants. Leur couleur est d'un vert noir; leur dureté est suffisante pour qu'ils rayent le quartz. Ils donnent au chalumeau, avec la soude, la réaction du zinc.

Sa densité a été trouvée égale à 5,309 à la température de 11 degrés.

Le chromite de zinc ne s'attaque qu'incomplétement et avec une très-grande difficulté par le bisulfate de potasse. Je l'ai analysé en le fondant avec du nitre et de la potasse au creuset d'argent. J'ai repris par l'eau bouillante, qui a laissé, sans la dissoudre, la presque totalité de l'oxyde de zinc. Pour séparer ce qui restait de zinc dans la liqueur alcaline, je l'ai sursaturée par un courant d'acide carbonique, et évaporée ensuite à siccité. En reprenant par l'eau, on a dissous le chromate de potasse et laissé le carbonate de zinc. L'acide de zinc, lavé et calciné, a été pesé, puis traité par l'acide chlorhydrique, afin de rechercher si la matière analysée avait été complétement attaquée par la potasse. Tout s'est dissous, et la liqueur ne contenait pas de traces de chrome.

La liqueur alcaline que contenait le chrome à l'état de chromate, a été traitée comme je l'ai indiqué pour l'analyse du chromite de manganèse. J'ai obtenu les nombres suivants :

Sesquioxyde de chrome...	65,8
Oxyde de zinc.....	34,4
	100,2

La formule

$$Cr^2O^3, ZnO$$

donne :

Cr^2O^3.....	956	65,4
ZnO.....	506	34,6
	1462	100,0

résultats qui se confondent avec ceux donnés par l'analyse directe.

Le volume atomique du chromite de zinc est représenté par le nombre 27,5.

Celui du chromite de magnésie, décrit dans mon précédent travail, est de $\frac{1,206}{4,415} = 27,3$.

Celui du chromite de manganèse est égal à 28,7.

Celui du chromite de fer (fer chromé) artificiel, dont la densité était de 4,97, est égal à 28,3.

On voit que les volumes atomiques de ces différents chromites sont très-voisins les uns des autres. Il y a presque identité entre les volumes atomiques des chromites de zinc et de magnésie, d'une part, et des chromites de fer et de manganèse, de l'autre.

Les volumes atomiques des chromites sont un peu plus forts que ceux des aluminates correspondants. Nous avons trouvé 25,1 et 25,2 pour les volumes atomiques de l'aluminate de zinc et de l'aluminate de magnésie.

Ferrites.

On sait que le peroxyde de fer est isomorphe avec l'alumine et le sesquioxyde de chrome. Il était intéressant de rechercher si l'on pourrait obtenir des combinaisons cristallisées de cet oxyde avec les bases.

La seule combinaison que j'aie obtenue jusqu'à présent est le ferrite de zinc.

Ferrite de zinc. — Pour obtenir cette combinaison, j'ai mêlé et introduit dans une capsule de platine :

Peroxyde de fer.....	15	grammes.
Oxyde de zinc.....	30	»
Acide borique fondu.....	30	»

La capsule a été placée dans la partie la plus chaude d'une

moufle à boutons; elle y est restée pendant quatre jours consécutifs. La matière retirée du feu présentait encore une complète liquidité; elle s'est solidifiée en une masse noire et opaque. Cette matière, mise en digestion avec l'acide chlorhydrique étendu et froid pendant plusieurs jours, laisse dissoudre beaucoup de borate de zinc ne contenant presque pas de fer. Il se sépare en même temps en sable cristallin, qu'on lave avec soin et qu'on dessèche. C'est le ferrite de zinc.

Le ferrite de zinc se présente sous forme de petits cristaux noirs très-brillants, dont on reconnaît nettement la forme au microscope. La plupart sont des octaèdres réguliers sans modifications; quelques-uns présentent de légères troncatures indicatives des faces du cube sur les angles de l'octaèdre. Il n'est que faiblement attirable au barreau aimanté; il raye le feldspath, mais avec difficulté. Sa poussière est d'un brun foncé.

J'ai trouvé sa densité égale à 5,132 à la température de 15 degrés. Il ne s'attaque pas sensiblement par l'acide chlorhydrique étendu et froid; mais l'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout complétement, et la liqueur contient tout le fer à l'état de peroxyde et l'oxyde de zinc, sans traces d'acide borique. Il donne au chalumeau, sur le charbon, avec la soude, la réaction du zinc.

Le ferrite de zinc a été analysé en le traitant par l'acide chlorhydrique chaud, et séparant le peroxyde de fer du zinc par le succinate d'ammoniaque. J'ai obtenu dans cette analyse :

Peroxyde de fer.....	66,5
Oxyde de zinc.....	33,8
	100,3

La formule

$$Fe^2O^3, ZnO$$

donnerait :

Peroxyde de fer.....	1,000	66,4
Oxyde de zinc.....	506	33,6
	1,506	100,0

Le volume atomique du ferrite de zinc est égal à 29,3.

Le ferrite de zinc présente un intérêt particulier, au point de vue minéralogique, en ce qu'il nous paraît fournir le type de l'espèce désignée sous le nom de *franklinite*, espèce dont la véritable nature était restée jusqu'à ce jour incertaine. Les caractères de la franklinite sont tous voisins de ceux que nous avons reconnus au ferrite de zinc : elle cristallise en octaèdres réguliers; elle est noire et métalloïde; sa poussière est d'un brun foncé; sa densité est de 5,09; elle ne s'attaque pas par l'acide chlorhydrique étendu, mais bien par l'acide concentré et chaud. M. Berthier y a trouvé :

Peroxyde de fer.....	0,66
Oxyde rouge de manganèse....	0,16
Oxyde de zinc.....	0,17
	0,99

Quand le minéral se dissout dans l'acide chlorhydrique, il se développe, suivant M. Berthier, une faible odeur de chlore, et tout le fer se trouve, dans la liqueur, à l'état de peroxyde. M. Berthier le représente par la formule

$$(FeO, ZnO)\,(Fe^2O^3, Mn^2O^3).$$

On peut aussi considérer la franklinite comme un mélange de ferrite de zinc et de ferrite de protoxyde de manganèse, tant est faible la quantité de chlore qui se dégage quand on attaque le minéral par l'acide chlorhydrique.

L'existence du ferrite de zinc et l'analogie si prononcée qu'il présente avec la franklinite, nous paraissent justifier complétement le rapprochement de cette substance des minéraux de la famille des spinelles et du fer oxydulé Fe^2O^3, FeO. Le volume atomique de ce dernier est égal à 28,5, et voisin, par conséquent, de celui que nous avons trouvé pour le ferrite de zinc.

Magnéso-borates.

En étudiant le mode de préparation des divers composés dont il vient d'être question, j'ai découvert deux nouvelles combinaisons dont la constitution chimique m'a paru présenter un véritable intérêt; je les désignerai sous les noms de *sesquioxyde de chrome magnéso-boraté,* et de *peroxyde de fer magnéso-boraté.*

Je vais indiquer les circonstances de la formation de ces combinaisons, et développer ensuite les considérations qui m'ont conduit aux formules par lesquelles je propose de représenter leur composition chimique.

Du borate de magnésie tribasique.

La magnésie se fond aisément avec l'acide borique, en produisant des combinaisons vitreuses. Si l'on soumet cette matière, que nous supposons contenir un excès d'acide borique, à l'action prolongée d'une haute température, comme celle du four à porcelaine, après l'avoir placée sur une feuille de platine ou dans une capsule à large surface, elle perd peu à peu l'excès d'acide borique qu'elle contient, et finit par arriver à un état de combinaison stable. Par un refroidissement lent, on obtient le borate de magnésie sous forme de cristaux radiés, ayant un aspect nacré et un assez grand éclat. J'ai reproduit cette combinaison plusieurs fois avec les mêmes caractères. Sa densité égale 2,987 à 21 degrés. Elle est inattaquable par l'eau, mais elle se dissout facilement dans les acides. Chauffé au chalumeau, le borate produit des effets de scintillation fort remarquables : la surface chauffée se couvre de points brillants, mobiles, semblables à de petites étincelles électriques. Il ne fond qu'avec une grande difficulté. J'en ai fait l'analyse en dissolvant le borate dans l'acide chlorhydrique et précipitant la magnésie par le phosphate d'ammoniaque et l'ammoniaque. J'ai obtenu, dans deux analyses :

Magnésie.....	63,36	63,44
Moyenne.....	63,40	

ce qui donne, pour la composition du borate, les nombres suivants :

		Oxygène.
Magnésie.....	63,40	25,36
Acide borique.....	36,60	25,18
	100,00	000,00

Cette composition conduit à la formule

$$BO^3, 3MgO.$$

Le borate trimagnésique correspond, par sa composition, aux éthers boriques que nous avons obtenus, M. Bouquet et moi, par la réaction du chlorure de bore sur les divers alcools. Pour les chimistes qui admettent SiO^3 comme la formule de la silice, le borate BO^3, $3MgO$, correspond au silicate de magnésie tribasique SiO^3, $3MgO$, qui constitue l'espèce péridot à l'état de pureté.

J'ai cru devoir exposer la préparation et les propriétés du borate trimagnésique avant de faire connaître les deux combinaisons suivantes.

Oxyde de chrome magnéso-boraté. — On obtient, comme on l'a vu, le chromite de magnésie au moyen du sesquioxyde de chrome, de la magnésie et de l'acide borique chauffés ensemble, en certaines proportions, dans le four à porcelaine. J'ai essayé de produire la même combinaison, dans les moufles de M. Bapterosses, en opérant sur les quantités de matières suivantes :

Oxyde de chrome.....	20 grammes.
Magnésie du nitrate.....	15 »
Acide borique fondu.....	30 »

J'avais introduit un excès assez grand de magnésie, afin de produire un borate fusible qui devait faciliter le développement de la cristallisation. La capsule est restée cinq jours dans la moufle. Elle présentait çà et là, sur les bords, des cristaux d'un vert noir, de forme octaédrique, qui sont du chromite de magnésie; mais le centre de la capsule était occupé tout entier par une matière d'un beau vert d'herbe,

présentant un très-grand nombre de petites cavités tapissées de cristaux. Ces cristaux sont transparents ; leur forme ne se distingue qu'au microscope. Ils sont évidemment prismatiques, mais leur petitesse ne m'a pas permis de reconnaître nettement leur système cristallin. Quand on traite la matière vert d'herbe par de l'acide chlorhydrique, on dissout de l'acide borique et de la magnésie sans trace d'oxyde de chrome. Les cristaux prismatiques n'ont éprouvé aucune altération. On renouvelle l'acide chlorhydrique tant qu'il dissout quelque chose. La matière d'un beau vert clair est complétement inattaquable par les acides. Sa densité a été trouvée égale à 3,82, à 11 degrés. Je l'ai analysée en la fondant, avec du nitre et de la potasse, au creuset d'argent. En reprenant par l'eau bouillante, on a dissous le chrome qu'on a obtenu en traitant la liqueur par l'acide chlorhydrique et l'alcool, et précipitant par l'ammoniaque. La liqueur filtrée, évaporée à sec, puis traitée par l'acide sulfurique à l'alcool, a produit des flammes vertes qui annonçaient la présence d'une proportion très-notable d'acide borique. La magnésie restait comme résidu du lavage. On l'a transformée en sulfate, elle ne retenait pas d'acide borique.

Voici les résultats de l'analyse ; l'acide borique a été dosé par différence :

		Oxygène.	Rapports.
Oxyde vert de chrome.....	55,25	17,30	3
Magnésie.....	28,20	11,28	2
Acide borique (par différ.).	16,55	11,39	2
	100,00		

$$3\,Cr^2O^3 + 2\,BO^3 + 6\,MgO.$$

On peut représenter la composition de la substance analysée par plusieurs formules équivalentes :

$$BO^3\,(Cr^2O^3)^3 + BO^3\,(MgO)^6 ;$$
$$3\,(Cr^2O^3\,MgO) + [(BO^3)^2\,(MgO)^3] ;$$
$$3\,Cr^2O^3 + 2\,[BO^3\,(MgO)^3].$$

La première des formules représente des combinaisons de borates qui renfermeraient, l'une trois fois, l'autre deux fois autant d'oxygène dans la base que dans l'acide; ce seraient des sels dix-huit et douze fois plus basiques que le borax. La seconde formule nous représente une combinaison de chromite de magnésie avec un borate qui renferme deux fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base. La dernière est celle qui nous paraît devoir être adoptée comme étant le plus d'accord avec les circonstances de la cristallisation : elle représente du sesquioxyde de chrome combiné à du borate de magnésie (BO^3, 3 Mg O), qui est précisément la combinaison limite à laquelle arrivent les borates de magnésie chauffés à une température très-élevée. Il faut remarquer que la combinaison s'est formée au milieu d'une matière liquide qui avait pour formule BO^3, 3 Mg O. On peut concevoir aisément que l'oxyde de chrome, en se séparant du dissolvant, entraîne avec lui une certaine portion de ce dissolvant. Les choses se passent ici comme dans la cristallisation des sels au milieu de l'eau ou de l'alcool, dans la précipitation des oxydes métalliques à l'état d'hydrate. La combinaison dont il s'agit nous paraît présenter une grande analogie avec les hydrates, les alcoolates que l'on produit dans les opérations de la voie humide.

Les expériences faites dans les fours à porcelaine de Sèvres ont toujours donné du chromite de magnésie. La température des fours de Sèvres étant notablement plus forte que celle des fours à cuire les boutons, on s'explique aisément la différence des effets produits dans ces deux cas.

Peroxyde de fer magnéso-boraté. — Pour obtenir cette combinaison, j'ai employé les proportions suivantes :

Peroxyde de fer.....	25	grammes.
Magnésie.....	20	»
Acide borique fondu.....	25	»

Le mélange intime de ces matières a été placé dans une

capsule de platine et laissé pendant trois jours à la haute température d'une moufle à cuire les boutons; la matière était noire : elle avait été complétement liquide. En la laissant en digestion, à froid, avec de l'acide chlorhydrique extrêmement étendu, la matière noire se désagrége. La liqueur renferme, en dissolution, de la magnésie, de l'acide borique et une petite quantité de protoxyde de fer sans peroxyde. Il se sépare en même temps des cristaux noirs assez brillants, qui se détachent de la matière non attaquée, et qu'on obtient facilement à l'état de pureté en les lavant, à plusieurs reprises, à l'eau froide : ils renferment ordinairement quelques parcelles magnétiques qu'on en sépare en promenant un barreau aimanté au milieu de la matière. Ces cristaux noirs, examinés à la loupe, se présentent avec une forme prismatique allongée, mais sans sommets bien nettement caractérisés. Leur poussière est brune. J'ai trouvé, pour leur densité, le nombre 3,85. Ils s'attaquent facilement par l'acide chlorhydrique concentré et chaud. La liqueur renferme de l'acide borique, de la magnésie et du fer entièrement à l'état de peroxyde.

Pour faire l'analyse de la combinaison, j'en ai traité un certain poids par l'acide chlorhydrique, qui l'a dissoute complétement. La liqueur, étendue d'eau, a été précipitée par l'ammoniaque. Le peroxyde de fer avait entraîné de la magnésie. Je l'ai redissous sur le même filtre, dans de l'acide chlorhydrique étendu, et j'ai précipité de nouveau le fer, par le succinate d'ammoniaque, dans la liqueur rendue à peu près neutre. La liqueur a été réunie à celle qui renfermait le reste de la magnésie; celle-ci a été précipitée par le phosphate d'ammoniaque; l'acide borique a été dosé par différence. Voici les résultats de deux analyses :

	I.	II.	Moyenne.	Oxygène.
Peroxyde de fer.	55,8	56,1	55,95	16,78
Magnésie.....	27,2	27,0	27,10	10,86
Acide borique...	17,0	16,9	16,95	11,66
	100,0	100,0	100,00	

Ces rapports conduisent à une formule semblable à celle de la combinaison précédente,

$$3\,Fe^2O^3 + 2\,BO^3 + 6\,MgO,$$

que je proposerai d'écrire de la manière suivante :

$$3\,Fe^2O^3 + 2\,(BO^3,\ 3\,MgO).$$

Les deux combinaisons dont nous venons de nous occuper présentent, comme on le voit, la même formule; elles ont aussi des densités très-voisines l'une de l'autre, et donnent des volumes atomiques presque identiques. En admettant pour l'acide borique la même formule atomique que pour la silice, les trois composés qui précèdent auraient les formules très-simples,

$$BO,\ MgO;$$
$$Cr^2O^3 + 2\,(BO,\ MgO);$$
$$Fe^2O^3 + 2\,(BO,\ MgO).$$

Il est permis de penser que les combinaisons qui précèdent ne resteront pas isolées, et qu'on arrivera à obtenir des composés analogues avec d'autres borates et d'autres oxydes métalliques. Ce point de vue peut même s'agrandir encore. S'il est démontré, en effet, que certains borates ou silicates, fusibles à des températures élevées, peuvent entrer tout entiers en combinaison avec d'autres corps qu'ils avaient préalablement dissous, de façon à former des combinaisons solides et cristallisées à ces mêmes températures, on conçoit qu'on arriverait à rendre compte, par ce moyen, de la véritable constitution moléculaire d'un grand nombre de matières minérales. Les formules par lesquelles on représente aujourd'hui la plupart des silicates naturels, sont entièrement hypothétiques, et l'auteur d'une analyse peut arriver à en faire connaître les résultats par un grand nombre d'expressions équivalentes, toutes aussi probables les unes que les autres. On représente, le plus souvent, les silicates à plusieurs bases comme des sels doubles, sans avoir aucune raison bien plausible pour le faire; il serait

bien préférable, je crois, dans l'état de nos connaissances sur ce sujet, d'écrire les unes à côté des autres les formules des corps qui entrent dans la combinaison, sans leur assigner aucun rang. Les personnes qui étudient la minéralogie ne seraient pas exposées à prendre, pour l'expression réelle de la constitution moléculaire d'un corps, des formules dont la construction ne repose sur aucun fondement bien sérieux.

Silicates.

L'acide borique peut aussi servir à faire cristalliser des silicates infusibles à la température de nos fourneaux. J'en ai présenté deux exemples dans mon dernier Mémoire; depuis cette époque, j'ai complété et varié mes expériences en les étendant à un grand nombre de combinaisons silicatées. J'ai observé, dans un très-grand nombre de cas, des indices de cristallisation qui me permettront, je l'espère, d'obtenir à l'état de pureté beaucoup de silicates différents; mais les recherches ne sont point encore assez avancées pour être présentées à l'Académie. Je me contente donc, dans ce Mémoire, de lui soumettre les expériences faites sur la cristallisation, par voie sèche, des silicates de magnésie et de zinc.

Silicates de magnésie.

Péridot. — On obtient aisément le silicate de magnésie Si O Mg O, en chauffant ensemble sur une feuille de platine, dans un vase ouvert, la silice, la magnésie et l'acide borique, dans les proportions suivantes :

	gr
Silice (sable d'Aumont)...	4,50
Magnésie.....	6,15
Acide borique.....	6,00

J'ai obtenu, dans plusieurs expériences, des cristaux parfaitement nets dans les cavités. Ces cristaux ont plusieurs millimètres de longueur; ils sont toujours un peu jaunes et tout à fait transparents; leur forme est celle d'un

octaèdre à base rectangulaire, profondément tronqué sur ses deux sommets. Ils présentent les faces g^1, g^3, e^1 de Lévy. Voici les angles obtenus au goniomètre à réflexion :

g^1 sur g^3 = 139° 10′
g^1 sur e^1 = 115. 0
e^1 sur e^1 = 130. 0

Ces angles sont à peu près identiques à ceux qui sont indiqués, comme correspondant aux mêmes faces, dans le *Traité de Minéralogie* de M. Dufrénoy (t. III, p. 548) :

g^1 sur g^3 = 139°.6′
g^1 sur e^1 = 115.4
e^1 sur e^1 = 130.6

Les cristaux artificiels sont, comme on le voit, identiques aux cristaux naturels. Ils présentent exactement les mêmes faces que les cristaux de péridot du Vésuve, formés par les faces g^1, g^3 et e^1; la face g^1 est très-développée dans les cristaux artificiels.

On peut isoler les cristaux de la matière dans laquelle ils sont disséminés, en la traitant par l'acide chlorhydrique étendu, et à froid. L'acide chlorhydrique chaud attaquerait aussi les cristaux de péridot. On enlève ensuite la silice gélatineuse par la potasse.

Les cristaux obtenus ont toutes les propriétés du péridot, la dureté, l'aspect vitreux et l'éclat. Leur densité est de 3,27; celle du péridot naturel, qui contient toujours plus ou moins d'oxyde de fer, varie, d'après Stromeyer, de 3,338 à 3,344. Ils sont infusibles au chalumeau. Ils agissent sur la lumière polarisée. Ils ont été analysés au moyen de carbonate de soude; on en a retiré :

Silice.....	42,6
Magnésie.....	57,2
Oxyde de fer.....	traces.
	99,8

La formule

$$Si\,O, Mg\,O$$

donne :

Silice.....	187,5	42,9
Magnésie.....	250,0	57,1
		100,0

J'ai fait remarquer plus haut que si l'on admettait la même formule pour l'acide borique et la silice, le borate de magnésie tribasique aurait une formule semblable à celle du péridot. Si l'on calcule, en partant de cette donnée, les volumes atomiques des deux composés, on trouve des expressions presque identiques, savoir, 133,8 pour le silicate de magnésie, et 132,3 pour le borate. Cette coïncidence est remarquable et donne lieu de penser que les deux acides borique et silicique doivent être représentés par des formules semblables et produire des combinaisons isomorphes. Je m'occupe de recherches à ce sujet.

Bisilicate de magnésie.

On a mêlé ensemble, pour obtenir cette combinaison,

	gr
Silice.....	9,00
Magnésie.....	6,15
Acide borique fondu..	6,00

On a obtenu le bisilicate de magnésie sous forme de cristaux de plusieurs centimètres de longueur. Ils sont opaques, d'un beau blanc, et ils ont l'aspect nacré que présentent beaucoup de minéraux magnésiens. Les cristaux s'isolent en traitant la matière successivement par l'acide chlorhydrique et la potasse liquide.

Dans un certain nombre d'expériences, je n'ai obtenu que des matières fibreuses formées d'une réunion de cristaux très-fins, analogues à l'asbeste, qu'on isole de même au moyen de l'acide chlorhydrique et de la potasse.

Les cristaux qui ont été purifiés sont très-fragiles; ils se clivent très-facilement, dans le sens de leur longueur, sous un angle de 87° 31′ (1). Ceux d'entre eux qui sont

(1) Moyenne d'un grand nombre d'angles mesurés sur des solides de clivage.

restés intacts, présentent une troncature P sur l'arête de l'angle aigu parallèle à la grande diagonale des bases. On a trouvé, en effet :

		Calculé.
M sur P =	133°.35′	133°.45′
M sur M =	87 31	»

Les cristaux n'étant pas terminés, il ne m'a pas été possible de mesurer l'inclinaison de la base sur les faces verticales; mais ils présentent un grand nombre de stries qui indiquent un troisième clivage parallèle à la base du prisme.

Les angles indiqués ci-dessus rapprochent complétement les cristaux examinés du pyroxène. Voici les angles correspondants donnés par Phillips pour le diopside :

M sur M =	87°. 5′
M sur P =	133.35

La densité, prise sur des cristaux triés avec soin, m'a donné le nombre 3,161, à la température de 19 degrés. En opérant sur les cristaux asbestoïdes purifiés par l'action de l'acide chlorhydrique et de la potasse, mais que je n'ai pu trier en raison de leur ténuité, j'ai trouvé, pour la densité, le nombre 3,134, à la température de 18°,5.

Les cristaux un peu volumineux sont complétement opaques; les cristaux très-déliés sont transparents et agissent très-énergiquement sur la lumière polarisée.

J'ai analysé les deux variétés de cristaux. La silice a été déterminée, dans une première expérience, par une attaque au carbonate de soude dans le creuset de platine. J'ai obtenu la magnésie en traitant les cristaux par l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique. Le sulfate de magnésie a été pesé. Il se dissolvait complétement dans l'eau. Voici les résultats des deux analyses :

	Cristaux fibreux.		Grands cristaux.	
	I.	II.	I.	II.
Silice.....	60,31	»	60,10	»
Magnésie... .	»	39,62	»	39,96
	99,93		100,06	

La formule

$$(SiO)^2 MgO$$

donnerait :

Silice.....	375	60
Magnésie.....	250	40
	625	100

On voit que les résultats de l'analyse des grands cristaux se confondent, pour ainsi dire, avec les résultats théoriques.

Le bisilicate de magnésie n'a point encore été trouvé, dans la nature, à l'état de pureté. Les pyroxènes, dont il se rapproche par la forme, sont des bisilicates à plusieurs bases, dans lesquelles la chaux, la magnésie, le protoxyde de fer et de manganèse se trouvent combinés en un grand nombre de proportions différentes. Leur densité est aussi très-variable, mais elle ne descend pas au-dessous de 3,23.

Certains échantillons de diallage se rapprochent beaucoup du bisilicate de magnésie par leur densité et leur composition chimique. Le diallage, ou bronzite de Gulsen, en Styrie, dont la densité est de 3,125, a donné à M. Regnault :

Silice.....	56,41
Magnésie.....	31,50
Protoxyde de fer.....	6,56
Protoxyde de manganèse...	3,30
Eau	2,38
	100,00

La bronzite possède deux clivages sous l'angle de 87 degrés environ, comme le pyroxène. Le bisilicate de magnésie se rapproche du diallage par sa forme et par sa densité; par sa composition, il nous paraît devoir être considéré comme le type de cette espèce.

J'ai essayé de reproduire, par la même méthode, le trisilicate de magnésie, en mêlant, avec l'acide borique, la magnésie et la silice dans les proportions convenables. J'ai obtenu des cristaux tout à fait semblables au bisilicate, et une matière vitreuse, demi-transparente, pareille au verre

que l'on produit en fondant la silice et l'acide borique. Le trisilicate ne paraît donc pas pouvoir se former dans les mêmes conditions que les deux autres combinaisons

$$SiO, MgO, (SiO)^2 MgO.$$

Quand on mélange, avec l'acide borique, la silice et la magnésie dans les proportions qui constitueraient un silicate sesquibasique $(SiO)^3 (MgO)^2$, on n'obtient qu'un mélange de péridot et de bisilicate. Le péridot se sépare le premier de la masse vitreuse, sans doute en raison de sa moindre fusibilité. L'échantillon que je place sous les yeux de l'Académie met ce fait hors de doute. On y remarque des cristaux de péridot de plusieurs millimètres de longueur, les uns tout formés, les autres en voie de formation, au milieu d'une masse vitreuse transparente. Des cristaux de bisilicate, reconnaissables à leur blancheur et à leur opacité, commençaient seulement à se former sur les bords de la matière en fusion.

Silicates de zinc.

Les silicates de zinc étant infusibles à la température de nos fourneaux, j'ai cherché à les reproduire par le même procédé que les silicates de magnésie. Les mélanges suivants ont été placés dans deux capsules de platine et introduits dans une des moufles à boutons.

	N° I. $SiOZnO$.	N° II. $(SiO)^2 ZnO$.
Sable d'Aumont.....	10	20
Oxyde de zinc.....	25	25
Acide borique fondu.	25	25

Les capsules sont restées pendant cinq jours dans la moufle. La capsule n° II, qui renfermait les éléments du bisilicate, présentait une matière blanche ayant l'aspect de l'émail ; quelques groupes de cristaux assez volumineux, mais peu nets de forme, étaient disséminés çà et là sur la surface de la capsule.

L'essai n° I présentait deux espèces de cristaux : les uns sont transparents, d'un blanc jaunâtre, ils atteignent 2 ou

3 centimètres de longueur; les autres sont blancs, opaques, et ressemblent beaucoup au bisilicate de magnésie.

On trouve le silicate de zinc anhydre Zn O Si O (villemite) avec les autres minerais de zinc, à Moresnet. Il cristallise dans le système rhomboédrique. Il était donc intéressant de reproduire ce silicate par voie sèche, afin d'examiner s'il serait isomorphe avec le péridot Si O Mg O, ou si la combinaison obtenue aurait la forme de la villemite. Malheureusement, les cristaux transparents que j'ai obtenus n'ont pas pu, malgré leurs dimensions, être mesurés au goniomètre, à cause de la difficulté qu'on éprouve à les détacher du platine. Mais il me paraît évident déjà, d'après leur aspect, qu'ils n'appartiennent pas au système rhomboédrique. Je me propose de compléter leur étude par de nouvelles expériences.

Sur la cristallisation de l'alumine.

L'alumine cristallise, à une température élevée, avec une assez grande facilité. M. Gaudin, en la fondant au chalumeau à gaz, a obtenu, par le refroidissement, une matière ayant toute la dureté du corindon naturel, et qui présentait les clivages propres à cette espèce. Mais la cristallisation, s'opérant avec une grande rapidité, faisait perdre toute transparence aux produits obtenus.

Les cristaux que j'ai présentés à l'Académie, en 1847, avaient été préparés par une méthode essentiellement différente de celle de M. Gaudin. L'alumine avait été dissoute dans le borax et s'en était séparée, par l'évaporation lente du dissolvant, à l'état cristallisé. Les cristaux n'étaient reconnaissables qu'au microscope. Ils présentaient une des formes habituelles de la télésie, le rhomboèdre basé; mais ils étaient transparents et très-nets. La température à laquelle ils avaient été obtenus était celle du four à porcelaine, et l'on sait que l'alumine ne se fond ni ne se ramollit à cette température.

La proportion de borax la plus convenable est de 3 à 4

pour 1 d'alumine. Si la quantité de matière n'est pas trop considérable en raison de la durée de la cuisson de la porcelaine, tout le borax se volatilise. Il reste sur la feuille de platine deux sortes de cristaux : les uns sont de l'alumine pure, en rhomboèdres basés, colorés en rouge s'il y a de l'oxyde de chrome dans le mélange; les autres sont en longues aiguilles bleuâtres, et se trouvent seulement sur les bords et même quelquefois sur les parois extérieures de la capsule. Ils paraissent s'être formés comme les sels qui *grimpent* le long des capsules dans les évaporations aqueuses. Les cristaux aiguillés sont ordinairement bien plus abondants que ceux de corindon. Ils paraissent se former avant ceux-ci, quand la température du four n'est point encore arrivée à sa limite la plus élevée. Les cristaux à longs prismes sont identiques à ceux dont j'ai indiqué plus haut la préparation au moyen de l'acide borique, de l'alumine et de l'oxyde de cadmium. Ils ont la même dureté, et présentent la même résistance à l'action des acides; leur densité a varié dans plusieurs déterminations entre 2,96 et 3,00 : ils ne renferment que de l'alumine et de l'acide borique.

Alumine boratée. — J'ai fait deux analyses de ce produit; l'une sur les cristaux obtenus avec l'oxyde de cadmium, l'autre sur des cristaux préparés au moyen du borax. J'ai obtenu avec les premiers 82,6, avec les seconds 82,2 d'alumine dont l'acide borique avait été séparé par des traitements réitérés au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique. Or la formule $(Al^2O^3)^3BO^3$ donne:

3 éq. d'alumine.....	1927	81,6
1 éq. d'acide borique..	436	18,4
	2363	100,0

Si l'on mêle avec l'alumine et le borax une proportion de silice égale aux deux cinquièmes environ du poids de l'alumine, et que l'on soumette le tout au grand feu du four à porcelaine (1), on n'obtient plus alors de cristaux prisma-

(1) Voici les proportions qui ont été employées dans le plus grand nombre

tiques. La présence de la silice a donné évidemment une plus grande fixité au dissolvant, et l'alumine cristallise au milieu de la masse en cristaux larges et très-aplatis. On sépare aisément les cristaux d'alumine de la masse fondue, en laissant celle-ci en digestion prolongée avec l'acide chlorhydrique, puis enlevant la silice gélatineuse qui reste par une solution de potasse. On achève la purification des cristaux en les traitant par l'acide fluorhydrique.

L'alumine qu'on obtient ainsi est en larges lames de forme hexagonale, qui présentent un éclat très-vif. Ce sont des cristaux très-aplatis, sous la forme d'une double pyramide à six faces, profondément tronquée à ses deux sommets. Les cristaux de fer oligiste des volcans présentent exactement la même forme.

J'ai pu mesurer l'angle d'une des faces latérales P sur la base A : cet angle a été trouvé de 122° 35′. Dans le corindon naturel, cet angle est de 122° 26′ 30″ (Dufrénoy).

On distingue sur les bases A des stries qui se croisent sous l'angle de 60 degrés. La densité des cristaux a été trouvée égale à 3,928 à 20 degrés.

La densité des diverses variétés de corindon est comprise, d'après M. Dufrénoy, entre 3,909 et 3,979.

La dureté de l'alumine cristallisée artificiellement est la même que celle du corindon. Elle raye nettement et facilement la topaze.

Quand on place une lame mince d'alumine sur le porte-objet de l'appareil de Noremberg, entre une lame sensible de quartz et un prisme de Nichol, et que l'appareil est disposé pour donner avec la lame de quartz la teinte dite *de passage*, on n'observe aucun changement dans la teinte par

---

des expériences :

Alumine..... ..	10	grammes.
Silice..... ..	4	»
Borax fondu..	16	»

La présence de la silice donnant de la fusibilité à la matière, il n'est pas nécessaire d'introduire autant de borax qu'avec l'alumine seule.

l'interpositiou du cristal d'alumine tant que le support reste horizontal. Le plan de polarisation du rayon qui la traverse normalement n'est point dévié. Si l'on incline le porte-objet, on voit bientôt la lame d'alumine se colorer, soit en rouge vif, soit en vert. Ces cristaux agissent donc sur la lumière à la manière des cristaux parfaits. Le plan des lames (la face A) étant perpendiculaire à l'axe cristallographique, on conçoit qu'il n'y ait pas eu action exercée sur la lumière quand le plan des lames était horizontal, puisque le rayon les traversait alors dans la direction de cet axe.

On peut encore obtenir l'alumine en larges cristaux, en ajoutant au mélange d'alumine et de borax d'autres corps que de la silice. Ainsi l'addition du carbonate de baryte (1) a permis d'obtenir un produit cristallisé en tables hexagonales de plusieurs millimètres de côté. Les cristaux sont aussi des dodécaèdres isocèles tronqués sur les sommets, et réduits à une faible épaisseur. J'ai mesuré l'angle de P sur A, que j'ai trouvé égal à 122° 20′. Les cristaux agissent sur la lumière polarisée, quand on incline le porte-objet de façon à ce que le rayon ne traverse pas normalement les deux troncatures. Les cristaux qui sont de couleur rosée paraissent, de tout point, identiques à ceux obtenus par le procédé qui a été décrit tout à l'heure.

Quand on ajoute au borax la moitié de son poids de carbonate de soude (2), on n'obtient plus d'alumine boratée en longs prismes. L'alumine se trouve tout entière cristallisée en lames peu épaisses, semblables à celles qui viennent d'être décrites.

En opérant avec des mélanges d'alumine, de chaux et

---

(1) Alumine..... 6gr,50
Borax..... 12,00
Carbonate de baryte... 3,00

(2) Alumine..... 4,00
Carbonate de soude.... 6,00
Borax fondu..... 12,00

d'acide borique, on obtient un produit cristallisé en larges lames, qui ressemble tout à fait aux précédents, et que je considère également comme de l'alumine cristallisée.

Avec l'oxyde de manganèse, l'alumine et l'acide borique, on obtient des lames d'un brun violacé et seulement translucides. Quand on traite ces lames par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, on dissout beaucoup d'oxyde de manganèse et d'acide borique, et l'on obtient, comme résidu, des cristaux roses très-aplatis, qui paraissent être encore de l'alumine cristallisée, colorée par un peu d'oxyde de manganèse. Ces lames roses sont mélangées de quelques petits cristaux octaédriques réguliers, d'un brun violacé, qui sont sans doute de l'aluminate de protoxyde de manganèse.

Avec l'alumine, l'oxyde de cérium et l'acide borique, on obtient un produit en larges lames, très-dur, qui m'a paru également semblable aux précédents après un traitement par les acides concentrés.

Dans mon premier travail, j'avais indiqué, comme étant probablement des aluminates de chaux, de baryte, de manganèse, les cristaux très-durs qu'on obtient dans les circonstances qui viennent d'être rappelées. Ces cristaux présentaient, à la surface des lames, des stries se croisant sous l'angle de 60 degrés, qui semblaient indiquer une des faces de l'octaèdre régulier, mais ils n'avaient point été isolés ni analysés. Les cristaux minces qu'on avait obtenus avec l'alumine et la baryte avaient été examinés, sous le rapport optique, par M. Biot, qui en avait conclu qu'ils n'appartenaient pas au système régulier.

L'existence des cristaux violets qu'on obtient avec l'oxyde de manganèse, l'alumine et l'acide borique, nous fournit une nouvelle preuve, que des corps tout à fait étrangers à l'espèce chimique qui cristallise, peuvent cependant se mélanger en forte proportion avec elle sans en changer la forme, mais en modifiant seulement la couleur et l'aspect extérieur des cristaux. L'alumine, en cristallisant au milieu

du borate de manganèse, se laisse imprégner par ce dernier corps, que les acides peuvent enlever, sans que la forme des cristaux soit altérée et sans qu'ils se désagrégent. C'est là un phénomène analogue à ces phénomènes de teinture que M. Chevreul a signalés comme se produisant dans un grand nombre de circonstances. Le règne minéral nous fournit un autre exemple bien frappant d'un mélange tout à fait mécanique dans les cristaux de chaux *carbonatée quartzifère* de Fontainebleau. On peut voir par là avec quelle réserve on doit discuter les résultats des analyses des minéraux, même cristallisés, quand il s'agit de déterminer la formule qu'ils possèdent réellement. N'est-il pas très-probable qu'un grand nombre de cristaux opaques, parmi les minéraux pierreux, contiennent en mélange des matières tout à fait étrangères aux cristaux eux-mêmes, et qu'on aura fait entrer dans le calcul de leur formule chimique, faute de connaître le véritable rôle qu'elles y remplissent?

On peut résumer de la manière suivante les faits qui se rapportent à la cristallisation des alumines et des aluminates par la voie sèche.

Quand l'alumine, dissoute dans l'acide borique, est en présence d'un borate métallique à une haute température, il peut arriver trois cas différents:

1°. Si le borate métallique est volatil, l'alumine cristallisera, soit à l'état d'alumine boratée $(Al^2 O^3)^3 BO^3$, soit à l'état de pureté (borate de cadmium, borax). La cristallisation de l'alumine boratée paraît s'opérer à une température un peu plus basse que celle de l'alumine pure, le dissolvant restant le même.

2°. Si le borate métallique est fixe, et si l'affinité de l'alumine pour la base n'est pas suffisante à la température à laquelle on opère pour produire l'expulsion de l'acide borique qui y est combiné, l'alumine cristallisera à l'état de pureté au milieu de la matière (borax et silice, borax et baryte, chaux ou oxyde de manganèse).

Si l'affinité de l'alumine pour les bases est sufffisante, il se formera des aluminates cristallisés (aluminates de magnésie, de cobalt, de zinc, de glucine).

Il est assez remarquable que les aluminates qui ont pu être produits dans mes expériences soient précisément, à peu d'exceptions près, ceux que l'on rencontre dans la nature.

Cristallisation de l'acide titanique.

Quand on passe au four à porcelaine, sur une feuille de platine, un mélange d'acide titanique et d'acide borique, ou d'acide titanique et de borax, on obtient des matières cristallisées, mais d'une manière un peu confuse et que je n'ai point examinées de plus près. Mais on obtient une cristallisation bien plus nette quand on a recours aux phosphates comme dissolvant.

Le phosphate double de soude et d'ammoniaque, ou sel de phosphore, dissout très-bien, comme on sait, l'acide titanique. Je m'en suis servi dans quelques expériences. J'ai employé (1) 4 à 5 parties de sel de phosphore cristallisé pour 1 partie d'acide titanique. Le mélange, passé au four à porcelaine, m'a donné une très-belle cristallisation. Quelques cristaux ont plus de 1 centimètre de longueur. Ils ressemblent complétement au titane aciculaire enfermé dans les cristaux de quartz. Ils sont transparents et d'un jaune d'or. Plusieurs ont l'aspect métallique sur quelques-unes de leurs faces.

J'ai examiné les cristaux obtenus dans l'une des expériences. Ils ont été traités successivement par l'acide chlorhydrique et la potasse bouillante, qui ne leur ont fait

---

(1)

	Expér. N° I.	Expér. n° II.
Sel de phosphore.....	13,00	10,00
Oxyde de titane.....	2,50	2,50

L'emploi des phosphates acides comme dissolvant présente cet inconvénient, que les feuilles et les capsules de platine se percent facilement par la formation d'un phosphure de platine fusible. Il convient de fondre les mélanges avant de les placer sur la feuille de platine.

perdre qu'une partie insignifiante de leur poids. Leur densité a été trouvée égale à 4,283, ce qui les identifie complétement avec le rutile.

M. Daubrée a déjà obtenu de l'acide titanique cristallisé par la réaction de la vapeur d'eau sur le chloride de titane. Ces cristaux appartiennent, par leur forme, à la sous-espèce connue sous le nom de *brookite*.

L'acide titanique mêlé à d'autres oxydes métalliques et à l'acide borique fournit aussi de nombreuses combinaisons cristallisées sur lesquelles je reviendrai.

Cristallisation des acides niobique et tantalique.

L'acide niobique retiré de la bayérine donne des cristaux allongés, verdâtres, quand on passe au four à porcelaine, sur la feuille de platine, un mélange de cet acide avec trois fois son poids d'acide borique. Les cristaux sont complétement inattaquables par les acides.

L'acide tantalique extrait des tantalites de Finlande et passé dans une moufle à boutons avec six fois son poids de sel de phosphore, a laissé des cristaux transparents, d'un vert clair, sous forme de prismes allongés, inattaquables par les acides et les alcalis. J'avais à ma disposition une trop petite quantité des deux corps qui précèdent, pour pouvoir varier et multiplier mes expériences sur leur cristallisation. Je me contente donc d'indiquer ici la facilité avec laquelle ces acides cristallisent, soit dans l'acide borique, soit dans le sel à phosphore. Je reprendrai les expériences aussitôt que j'aurai pu me procurer les matériaux en quantité convenable. Ces corps, qui forment des composés si peu nets et avec tant de difficulté dans les opérations de la voie humide, donneront peut-être, à de hautes températures, des combinaisons douées d'une grande stabilité.

Qu'il me soit permis, en terminant ce Mémoire, de faire comprendre l'utilité que peut avoir, au point de vue de la

classification, la reproduction des espèces minérales par la synthèse chimique. J'aurai bien peu de considérations nouvelles à ajouter à celles que M. Chevreul a développées avec tant de force et d'autorité, sur l'espèce chimique.

La notion de l'espèce, dans les sciences naturelles, a pour effet de rapprocher les uns des autres les individus qui se ressemblent le plus par l'ensemble de leurs caractères. L'espèce chimique est constituée sur les mêmes bases, et de telle façon que l'identité dans la nature des principes élémentaires d'une combinaison suffit ordinairement pour entraîner l'identité de tous les autres caractères organoleptiques, physiques et chimiques. Ainsi tous les individus appartenant à une même espèce chimique ont la même forme cristalline ou des formes qui peuvent être ramenées par des lois géométriques à un solide qu'on appellera la *forme primitive*, et qui présentera, dans tous les cas, les mêmes angles, les mêmes dimensions relatives, la température restant la même; la densité de tous les individus appartenant à la même espèce sera constamment la même; ils agiront exactement de la même manière sur la chaleur et la lumière, l'identité dans la composition chimique a entraîné l'identité de tous les caractères distinctifs.

La découverte de l'isomérisme est venue modifier ce que l'énoncé précédent pouvait avoir d'absolu. Il est démontré maintenant qu'un même composé chimique peut cristalliser dans deux ou même trois formes primitives différentes. Les différences dans la forme entraînent des différences correspondantes dans la densité, dans l'action sur la lumière et souvent des différences dans les actions chimiques exercées par d'autres corps. La production de ces divers états moléculaires est en rapport avec les circonstances qui ont présidé à la formation des cristaux. C'est ainsi que le carbonate de chaux cristallise dans des formes dérivées du rhomboèdre toutes les fois qu'il se sépare d'une solution froide, ou bien quand il est soumis à une tempé-

rature élevée. Il cristallise, au contraire, dans la forme du prisme rectangulaire droit quand il se dépose d'une solution chauffée vers 80 degrés. Il possède alors deux axes de double réfraction et une densité différente de celle des cristaux rhomboédriques. Mais la chaux carbonatée prismatique se transforme facilement en chaux carbonatée rhomboédrique par l'application de la chaleur. Les cristaux décrépitent au feu; ils prennent le clivage rhomboédrique et la densité correspondant à cette forme.

La facilité avec laquelle peuvent se produire les modifications isomériques, sans que la composition chimique varie, est un des motifs qui nous portent à considérer, avec M. Chevreul, ces diverses modifications d'un même corps comme constituant seulement des subdivisions d'une même espèce, celle-ci restant toujours caractérisée par l'immutabilité de la composition chimique. Dans chacune des sous-espèces, l'identité de composition chimique entraîne nécessairement celle de tous les autres caractères.

Dolomieu avait admis la molécule intégrante, c'est-à-dire la molécule chimique, comme base de l'espèce minéralogique, indépendamment de toute considération relative à l'arrangement des molécules. Il admettait, par conséquent, la possibilité de plusieurs arrangements moléculaires, d'agrégats cristallins différents dans une seule et même espèce. La définition qui a été donnée par Haüy de l'espèce minéralogique était moins générale, puisque l'existence de celle-ci était subordonnée à deux conditions : une composition chimique définie et une forme également définie.

Les corps cristallisés qu'on trouve dans le règne minéral ne nous présentent que rarement cette composition parfaitement définie qui caractérise les espèces chimiques. Quand on rencontre des minéraux ayant cette composition simple, on en fait naturellement le type des espèces minéralogiques. Nous en citerons un exemple, celui des carbonates naturels.

On trouve, comme on sait, dans la nature, plusieurs carbonates à peu près complétement purs et qui cristallisent tous sous des formes qui peuvent être rapportées à un rhomboèdre dont l'angle diffère peu d'une espèce à l'autre. Voici l'angle des diverses espèces avec l'indication de leurs densités.

	Angle du rhomb..	Densités.
Chaux carbonatée spathique (1)..... CaO, CO^2	105°. 5′	2,72
Magnésie carbonatée (2)..... $MgO\,CO^2$	107.25	2,88
Fer carbonaté (3)..... $FeO\,CO^2$	107. 0	3,83
Manganèse carbonaté (4)..... $MnO\,CO^2$	107.20	3,59
Zinc carbonaté (5)..... $ZnCO^2$	107.40	4,45

Quoique l'angle du rhomboèdre soit peu différent d'une espèce à l'autre, on ne peut pas dire que les formes primitives sont identiques. Chacune des espèce conserve donc, sous ce rapport, son individualité.

Les espèces qu'on vient de citer appartiennent à la classe des composés dits *isomorphes* qui paraissent pouvoir cristalliser ensemble en toutes proportions. Si ces proportions sont définies comme dans le cas de la dolomie

$$CaO\,CO^2 + MgO\,CO^2,$$

il en résulte une espèce nouvelle qui a son angle et sa densité parfaitement déterminés. Mais on rencontre dans la

---

(1) Spath d'Islande analysé par M. Stromeyer.

(2) Magnésie carbonatée de Baumgarten, par Stromeyer.

(3) Fer carbonaté du Cornouailles, par M. Beudant.

(4) Manganèse carbonaté de Nagyag, par M. Berthier (il renferme encore 5 pour 100 de chaux).

(5) Zinc carbonaté du Derbyshire, par Smithson.

nature un très-grand nombre de minéraux cristallisés qui renferment les carbonates de chaux, de magnésie, de fer et de manganèse associés ensemble dans toutes sortes de proportions variables d'un échantillon à l'autre. L'angle du rhomboèdre varie, mais dans des limites peu étendues, déterminées par celui des espèces constituantes. La densité varie également d'un cristal à l'autre. Tous ces échantillons devront être considérés comme des mélanges indéfinis d'espèces nettement caractérisées.

Mais si l'on est parfaitement d'accord quand les types des espèces, c'est-à-dire les espèces chimiques, se trouvent dans la nature, il n'en est pas tout à fait de même quand on n'y rencontre que ces mélanges indéfinis dont nous venons de parler. Le cas se présente très-souvent dans les minéraux silicatés. On peut citer comme exemples l'amphibole, le péridot, le pyroxène. Les minéralogistes comprennent dans l'espèce pyroxène un grand nombre de silicates à base de chaux, de magnésie, de protoxydes de fer et de manganèse dont les formes cristallines, sans être tout à fait identiques, sont voisines les unes des autres, et qui contiennent toutes deux fois plus d'oxygène dans la silice que dans toutes les bases réunies : ce qu'on appelle *pyroxène* est un genre et non pas une espèce. Si l'on eût trouvé dans la nature les bisilicates des bases à l'état de pureté, il est évident que les minéralogistes auraient procédé dans ce cas comme avec les carbonates. Ils auraient constitué des espèces minéralogiques avec ces espèces chimiques qu'ils rencontraient à l'état de pureté. Ils auraient mesuré leurs angles, déterminé leurs densités et obtenu ainsi des nombres invariables auxquels ils auraient comparé les minéraux constitués par des mélanges indéfinis des diverses espèces isomorphes.

La synthèse chimique doit chercher à produire les types des espèces quand la nature ne les fournit pas à l'état de pureté; elle pourra ainsi rendre un véritable service à la minéralogie. M. Berthier en a fourni le premier exemple

en créant des cristaux de pyroxène formés par la fusion de 1 atome de bisilicate de chaux et de 1 atome de bisilicate de magnésie. J'ai donné, dans ce Mémoire, les angles, la densité et les caractères chimiques du bisilicate de magnésie à l'état de pureté. La cristallisation des autres bisilicates nous fournira, il faut l'espérer, les éléments d'une classification tout à fait rationnelle des minéraux du genre du pyroxène, genre auquel les diallages doivent évidemment être rapportés.

Je pourrais appliquer les mêmes considérations au péridot, qui comprend plusieurs espèces différentes, des silicates à base de magnésie, de chaux, de protoxyde de fer et de manganèse renfermant autant d'oxygène dans l'acide que dans la base. Le silicate de protoxyde de fer a été trouvé cristallisé dans les scories des fourneaux d'affinage du fer. On l'a trouvé aussi aux Açores à peu près à l'état de pureté. Mais on n'a pas encore rencontré les autres silicates à l'état isolé (1). Les diverses variétés de péridot sont constituées par des mélanges dans lesquels le silicate de magnésie domine ordinairement. Il est extrêmement probable que les différents cristaux classés dans les péridots ne présenteront pas rigoureusement les mêmes angles, et que l'on constatera sur les divers échantillons de composition variable, des variations de densité et de forme analogues à celles que l'on a constatées sur les carbonates formés du mélange d'espèces isomorphes.

Si l'on pouvait, par des recherches ultérieures, reproduire, au moyen de la synthèse chimique, un grand nombre d'espèces minérales à l'état de pureté, on obtiendrait non-seulement les types spécifiques qui manquent pour la classification de beaucoup de minéraux cristallisés, mais on se procurera ainsi des notions précieuses sur l'origine et les conditions de la cristallisation de ces espèces.

(1) Le péridot blanc du Vésuve paraît être du silicate de magnésie à l'état de pureté.

MÉMOIRE SUR LES COMBINAISONS DES CARBONATES MÉTALLIQUES AVEC LES CARBONATES ALCALINS ET AMMONIACAUX ;

PAR M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE,
Maître de Conférences à l'École Normale.

PREMIÈRE PARTIE.

Dans les sciences d'observation il est digne de remarque que les matières élémentaires, celles dont l'emploi est journalier comme agents de préparation et de recherches, n'ont pas toujours été étudiées avec un soin et une précision telles, que rien d'important ne reste plus à dire sur leur histoire, même à un point de vue général. J'étais loin de croire que cette assertion, qui a été bien souvent répétée, pût être vraie pour la question dont la solution fait l'objet de ce travail. Combien de fois, en effet, l'action des carbonates alcalins sur les dissolutions métalliques n'a-t-elle pas été, de la part d'un grand nombre de chimistes, l'occasion d'observations intéressantes qui empruntent une importance sérieuse à l'emploi si fréquent de ces réactifs dans la chimie théorique et dans les applications à l'industrie. Si l'on consulte à cet égard les annales de la science, on ne trouve pourtant que des chapitres isolés, des études spéciales, faites le plus souvent de manière à élucider complétement les points qui ont occupé particulièrement les auteurs, mais qui n'ont pas été dirigées de telle sorte que le problème général que je me suis posé fût même énoncé.

Je citerai plusieurs fois des travaux où les matières qui rentrent dans mon sujet ont été traitées avec une exactitude et une précision parfaites : ainsi le Mémoire de M. Ebelmen *Sur les combinaisons de l'urane,* les publications de M. Favre *Sur les combinaisons du carbonate*

d'ammoniaque avec les carbonates de magnésie, de zinc et de cuivre. Mais je suis obligé d'annoncer que j'ai trouvé dans les livres qui sont entre les mains de toutes les personnes qui s'intéressent à la chimie des erreurs nombreuses, qui se sont accréditées en se répétant un grand nombre de fois. Ces critiques trouveront place dans les diverses parties de mon travail; mais je dois en parler dès maintenant pour excuser le titre que je lui donne, et pour faire comprendre dès à présent le but que je me suis proposé et la nature des résultats que j'ai obtenus.

C'est un travail tout expérimental que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie, ce n'est point un ensemble de vues théoriques sur la composition et la constitution des carbonates doubles. La manière dont on doit les formuler peut bien varier, et les arguments que M. Regnault a tirés de ces sortes de combinaisons pour discuter l'équivalent du charbon peuvent bien être fortifiés par les faits nouveaux que je désire introduire dans la science. Mais, je le répète, je me restreins à l'exposition des résultats que m'ont fournis une étude et une analyse consciencieuses de substances nouvelles, pour la préparation desquelles il faut souvent des soins minutieux et un temps assez long.

Je ferai ressortir, toutes les fois que l'occasion s'en présentera, les applications dont mes expériences sont susceptibles; car elles se rattachent aux opérations de la chimie analytique où les carbonates alcalins peuvent être employés comme réactifs précipitants des oxydes métalliques. Ces précipités sont, plus souvent qu'on ne le croit, des combinaisons multiples, éphémères il est vrai, mais dont le caractère se révèle d'une manière spéciale par la difficulté que l'on éprouve à séparer par le lavage la totalité de la matière alcaline.

L'influence des bicarbonates alcalins détermine souvent l'union de l'acide carbonique et des oxydes métalliques dans

des rapports qui ne se rencontrent pas fréquemment dans les carbonates artificiels, et que la nature nous offre au contraire très-souvent. Les conditions dans lesquelles j'ai opéré ne diffèrent pas toujours d'une manière très-nette de celles où se trouvent placées les matières métalliques au milieu des eaux alcalines dans le sein de la terre. M. de Senarmont a fait voir le parti que, pour l'explication des faits de la minéralogie, on peut tirer des expériences de chimie synthétique. Sous ce point de vue encore, les questions que j'ai étudiées peuvent acquérir de l'importance. Je crois que c'est par des procédés peu différents de ceux que j'emploie, qu'on parviendra à reproduire le carbonate de cuivre de Chessy ou les cendres bleues.

J'exposerai successivement, dans ce Mémoire, mes procédés de préparation et d'analyse des carbonates, l'histoire des carbonates doubles alcalins d'abord, puis des carbonates doubles ammoniacaux.

Les carbonates de potasse et de soude n'agissent pas en général de la même manière sur les dissolutions métalliques. Cette différence, qui se manifeste par la forme et la composition des substances qui ont pris naissance dans les mêmes circonstances, caractérise d'une manière toute spéciale la série de sels doubles dont je vais m'occuper. Dans aucun cas la soude et la potasse, dont les analogies sont si intimes, ne se séparent d'une manière plus complète que lorsqu'elles sont mises dans les conditions nécessaires pour former les mêmes carbonates doubles métalliques. Nous verrons un peu plus tard dans quelles erreurs la similitude ordinaire des composés correspondants de ces alcalis a pu faire tomber les chimistes qui ont étudié déjà les questions que j'aborde. Je me suis rendu compte en partie de ce fait anomal par la différence de solubilité des carbonates de potasse et des carbonates de soude. On le comprendra mieux quand on connaîtra les procédés généraux dont je me suis

servi et les propriétés principales des carbonates doubles.

Quand on verse la solution d'un carbonate alcalin dans une liqueur métallique, on se met dans les conditions nécessaires pour que le composé résultant possède une proportion minimum d'acide carbonique, et ne retienne que des traces de carbonate alcalin. Il n'en est pas de même lorsqu'on verse la liqueur métallique dans le carbonate alcalin. Le plus souvent, quelquefois même, lorsque la solution paraît devoir être saturée d'acide carbonique, il ne se dégage pas de gaz, et il se passe des phénomènes particuliers qui varient suivant le degré de saturation, par rapport à l'acide carbonique, du carbonate alcalin qu'on emploie.

Je me suis servi rarement des carbonates neutres. En général ils ne donnent des combinaisons doubles qu'au bout d'un temps très-long, et ces combinaisons ne diffèrent pas sensiblement de celles qu'on obtient plus rapidement par l'usage du sesquicarbonate. Souvent même le carbonate neutre n'agit pas sur le précipité d'hydrocarbonate qui s'est formé.

Les sesquicarbonates de soude et de potasse s'obtiennent en faisant bouillir pendant quelque temps une solution concentrée de bicarbonate en contact avec du bicarbonate en excès. Pour les avoir purs, il suffit de se servir des bicarbonates du commerce, auxquels on fait subir un lavage avec deux ou trois fois leur poids d'eau.

Les bicarbonates doivent être employés en solution aussi concentrée que possible.

Pour obtenir un carbonate double, il suffit de mettre la solution alcaline dans un grand vase à précipité, et d'y verser lentement la liqueur métallique au moyen d'un entonnoir effilé. Il faut imprimer au vase un mouvement giratoire très-rapide, pendant que le mélange s'effectue. Ordinairement une portion du précipité se redissout; mais

on ne cesse de faire arriver la liqueur métallique que lorsque le carbonate métallique floconneux occupe environ le sixième de la hauteur du liquide.

On observe que la plupart du temps, même lorsqu'on emploie des bicarbonates, l'agitation fait disparaître tout dégagement d'acide carbonique. Au bout de quelques jours, le précipité floconneux se remplit de cristaux qui absorbent, pour ainsi dire, la matière amorphe qui les entoure, et le tout est transformé en une masse cristallisée dont les couleurs et les formes sont souvent fort belles. La meilleure manière de mettre en pratique la méthode que je viens d'indiquer consiste à l'appliquer d'abord à des substances dont les carbonates s'obtiennent facilement. Rien de plus simple que d'obtenir très-rapidement, en traitant du bicarbonate de potasse par le nitrate de nickel, une abondante cristallisation d'un carbonate double très-beau. On ne réussirait pas avec le bicarbonate de soude.

Comment expliquer cette dernière observation? Sans doute par la faible solubilité du bicarbonate de soude. Car il m'a semblé que les carbonates doubles métalliques qui se décomposent tous sous l'influence de l'eau se produisaient avec une facilité d'autant plus grande, que les solutions étaient plus concentrées. Aussi faut-il se servir de sels métalliques très-solubles et dissous dans la moindre quantité d'eau possible.

Il faut se garder de faire subir des lavages prolongés aux carbonates doubles qui se décomposent tous avec rapidité au contact de l'eau. La meilleure méthode de purification qu'on puisse leur appliquer consiste à les mettre en contact avec du papier à filtre souvent renouvelé ou sur une plaque de porcelaine dégourdie qui les débarrasse facilement de tout liquide adhérent aux cristaux.

Les nombres que j'ai obtenus dans mes analyses me prouvent que ces deux méthodes de purification sont beaucoup plus parfaites qu'on ne pourrait le croire à priori.

Lorsqu'on vient d'effectuer le mélange des sels métalliques et des carbonates alcalins, la liqueur est le plus souvent très-fortement colorée, et retient en dissolution, dans un état de combinaison encore mal définie, l'oxyde métallique qui se déposera plus tard combiné à l'acide carbonique et au carbonate alcalin. Le plus souvent, lorsque la réaction est terminée, la liqueur se décolore entièrement. Doit-on admettre que le carbonate double est insoluble dans la liqueur où il se forme peu à peu, et qui l'abandonne au fur et à mesure qu'il se produit? Je ne sais si cette réponse est satisfaisante; mais il était utile de poser la question, qui pourrait être susceptible de recevoir une autre solution. On le comprendra mieux si l'on réfléchit qu'une dissolution de cuivre dans un carbonate alcalin, prend une teinte bleue par la présence d'une petite quantité du métal, qu'il est impossible d'attribuer un pareil pouvoir colorant à quelques cristaux qui s'y forment, et après le dépôt desquels toute nuance bleue disparaît. C'est ce que l'on remarque d'une façon très-nette dans la préparation du carbonate de cuivre et de soude.

On peut admettre encore que de l'acide carbonique en excès retient en dissolution le sel double qui se dépose au fur et à mesure que le gaz disparaît par simple diffusion. Dans quelques cas, pour le nickel, la magnésie surtout, ce phénomène est très-évident; car chaque groupe de cristaux est accompagné d'une bulle de gaz. Mais on ne se rend pas compte de l'intensité des couleurs qui se développent dans les dissolutions de carbonates alcalins au contact des sels métalliques.

Méthode d'analyse.

Les recherches dont j'expose le résultat ont nécessité l'analyse d'un très-grand nombre de substances dans lesquelles j'avais à déterminer l'eau, l'acide carbonique, un alcali et des oxydes métalliques. J'ai pu employer une mé-

thode qui me permet d'obtenir avec une grande précision tous ces éléments, sans exiger un temps très-considérable. Mes appareils pourront peut-être servir dans des occasions semblables, et je crois utile de les décrire avec détail. Tous les carbonates doubles que j'ai examinés se décomposent entièrement sous l'influence de la chaleur produite par une lampe à alcool en se résolvant en eau, acide carbonique, oxyde métallique et carbonate alcalin ammoniacal. J'examinerai un peu plus loin le cas où l'ammoniaque doit être dosée.

La calcination de la matière s'effectue dans un tube en verre D, *fig.* 1, *Pl. I*, terminé par un tube capillaire *d* qui lui est soudé. Le tout est pesé avec une petite nacelle de platine où l'on introduira le carbonate double dont on connaîtra la quantité par une nouvelle pesée. Ce tube est mis en communication, par les procédés adoptés en analyse organique, avec un tube à doser l'eau F, un tube de Liebig G, des tubes à potasse fondue H et N, et enfin avec un aspirateur ou flacon à tubulure inférieure. Le tuyau d'écoulement I doit être long de 60 à 70 centimètres et porter un robinet K.

Le tube effilé *d* est lié par un tube de caoutchouc avec un tube en T, ABC, muni de trois robinets C, A et B, dont les deux derniers peuvent donner accès à un courant d'air, d'azote ou d'hydrogène secs suivant le besoin, sans qu'on soit obligé de défaire aucune des pièces de l'appareil, et par conséquent de manière que la plus petite quantité d'air ne puisse pénétrer mal à propos dans le tube à analyse. On conçoit que cette condition soit indispensable à remplir lorsqu'on analyse des sels dont les oxydes sont altérables soit seuls, soit au contact des carbonates alcalins, comme les oxydes de cobalt, de nickel, de chrome. On y satisfera en amenant au robinet A de l'air atmosphérique séché, dépouillé d'acide carbonique dans des tubes convenablement disposés, et d'oxygène par le contact du cuivre métallique

rougi. L'aspirateur I effectuera le mouvement des gaz à travers tous les appareils. Quant à l'hydrogène qui arrive par le robinet B, il devra se dégager dans un flacon à deux tubulures, dans lequel on introduira l'acide au moyen de l'entonnoir recourbé de la *fig.* 2. Le tube CD devra être capillaire. Cette disposition permet de fermer toute issue au gaz en tournant le robinet B, parce que l'acide contenu dans la partie évasée de l'entonnoir se soulèvera et laissera passer l'hydrogène bulle à bulle. Si, au contraire, une diminution de pression se déterminait, quelques gouttes d'acide s'écoulant par l'extrémité CD de cet entonnoir, et tombant dans le liquide, y dégageraient assez de gaz pour rétablir un excès de pression. Ainsi cet appareil pourra être très-fortement purgé d'air et disposé pour une longue suite d'expériences. Il est bien entendu que l'hydrogène ne doit arriver au robinet B qu'après avoir traversé la potasse liquide d'un tube de Liebig et la potasse fondue de tubes dessiccateurs.

Pour effectuer une analyse, on dispose les appareils pesés préalablement comme ils sont représentés dans la *fig.* 1, puis on détermine, en ouvrant le robinet K, l'écoulement de l'eau de l'aspirateur, et par suite une diminution de pression. Si les jointures tiennent bien, le robinet K étant ouvert, l'eau doit cesser entièrement de tomber. On chauffe alors le tube D et la nacelle au moyen d'une lampe à alcool, et l'on conduit l'opération avec la lenteur convenable. Lorsque le dégagement cesse, on ouvre les robinets C et A, et l'on balaye les gaz au moyen d'air ou d'azote secs. Lorsqu'on a fait passer trois quarts de litre ou 1 litre de gaz, on ferme le robinet K et on laisse l'équilibre se rétablir peu à peu entre les gaz contenus dans l'appareil et l'air extérieur. On ferme alors C et A. En soulevant le bouchon M, on fait entrer une petite quantité d'air dans la portion des tubes comprise entre le tube de Liebig G et l'aspirateur; enfin on porte chaque partie de l'appareil sur la balance.

On détermine ainsi l'eau et l'acide carbonique que la chaleur peut dégager, et il reste dans la nacelle un mélange de carbonate alcalin et d'oxyde métallique. En faisant la somme des divers poids partiels, on doit obtenir le poids de la matière employée à 1 ou 2 milligrammes près.

Ces pesées faites, on remet le tube D avec sa nacelle en communication avec le robinet C que l'on ouvre; on ouvre également B, et l'on obtient ainsi un courant d'hydrogène pur qui, à la chaleur de la lampe à alcool, réduit l'oxyde métallique, quand c'est possible. L'opération terminée et le tube refroidi, on ferme B, on ouvre A, et, au moyen de l'aspirateur, on détermine un nouveau courant d'air ou d'azote, puis on constate la perte due à l'oxygène de l'oxyde réduit. Ce dernier nombre permet de calculer la proportion d'oxyde métallique contenu dans le mélange d'oxyde et de carbonate alcalin que renfermait en dernier lieu la nacelle, et par différence la quantité de carbonate alcalin lui-même.

Je n'ai pas besoin de dire que les tubes doivent être pesés pleins d'azote, avant et après la décomposition, quand celle-ci doit s'effectuer dans un gaz dépouillé d'oxygène.

Je n'ai jamais considéré comme définitifs les nombres qui se rapportent à la quantité des carbonates alcalins et des oxydes métalliques déterminés par la perte d'oxygène que ceux-ci subissent sous l'influence de l'oxygène. Aussi les nombres obtenus par la méthode donnée plus haut, quoique très-exacts dans la plupart des cas, doivent-ils être contrôlés par un dosage direct. On reprend donc le mélange de métal ou d'oxyde métallique que l'on jette sur un filtre et qu'on lave abondamment. Le liquide filtré et acidulé par de l'acide chlorhydrique est évaporé lentement au bain de sable et chauffé faiblement. C'est un chlorure alcalin dont on déduit le poids correspondant de carbonate. L'oxyde métallique ou le métal que l'on oxyde par de l'acide nitrique

est toujours dosé comme tel, excepté lorsqu'il s'agit du cobalt.

Ces dernières vérifications, que je n'ai jamais négligées, ne sont pourtant utiles que lorsqu'il s'agit de sels à base de cobalt dont la base est tellement avide d'oxygène, qu'elle absorbe les traces de ce gaz qui échappent au cuivre ou qui restent dans les appareils. Aussi, dans ce cas, trouve-t-on toujours, après la décomposition par la chaleur, une somme des éléments plus forte que le poids de la matière employée.

L'analyse se conduit de la même manière lorsqu'on a un carbonate ammoniacal ; seulement on substitue au tube à doser l'eau le petit appareil de la *fig.* 3. Il se compose de deux systèmes de tubes réunis en G par un tube de caoutchouc et susceptibles d'être pesés ensemble dans cet état. On a mis dans la partie BCD 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré : la partie H contient de la ponce sulfurique. Enfin on ferme le tube BCD pendant la pesée, au moyen d'un petit dé en verre A. Il est clair que cet ensemble retiendra l'eau et l'ammoniaque en dégageant et laissant passer l'acide carbonique. Après l'expérience, on recherchera, au moyen du sucrate de chaux et par le procédé de M. Peligot, la quantité d'ammoniaque qui a été retenue par l'acide sulfurique du tube BCD, et l'on aura ainsi, en une opération qui dure au plus une heure, tous les éléments d'un carbonate hydraté d'ammoniaque et d'un métal.

Il est utile de chauffer légèrement avec un charbon la liqueur sulfurique en BCD pendant qu'on balaye l'appareil. On peut même amener le liquide en B jusqu'à l'ébullition. Si quelque trace de carbonate ammoniacal s'était condensée au-dessus du niveau de l'acide, ce qui n'arrive jamais, elle serait infailliblement atteinte. Si l'on soupçonnait que la quantité de liqueur sulfurique contenue en C était peut-être insuffisante à opérer la décomposition totale du carbonate d'ammoniaque, en soulevant lentement le bouchon M,

fig. 1, de l'aspirateur, on déterminerait l'absorption du liquide contenu en D, *fig.* 3, et l'on aurait en B à coup sûr un excès d'acide.

Enfin je me suis servi aussi de la méthode publiée par M. Schlœsing dans les *Annales de Chimie et de Physique* (3e série, tome XXX). Cette méthode est assurément très-ingénieuse en même temps que très-exacte. Mais l'appareil de M. Schlœsing devait être modifié pour être applicable à mes recherches.

Au fond d'un cristallisoir LL je mastique un cylindre de bois M sur lequel adhère, au moyen d'un peu de cire ramollie, une capsule à fond plat K contenant 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré. Au-dessus se trouve une autre capsule H contenant la substance ammoniacale à analyser qu'on a mouillée préalablement avec un acide pour chasser tout l'acide carbonique. On met une couche de mercure au fond du cristallisoir, et sur ce mercure une cloche à douille fermée par un bouchon de liége que traverse une pipette ABC remplie de potasse concentrée et fermée par un robinet A et un tube ED que termine encore un robinet D. En aspirant au moyen de la bouche par l'ouverture en D, on soulève le mercure dans l'intérieur de la cloche, puis on ferme D et l'on ouvre A; la potasse s'écoule, tombe dans la capsule H, et détermine l'expulsion de l'ammoniaque qui, au bout de quarante-huit heures, est totalement absorbée par l'acide sulfurique libre. Quand un papier de tournesol rouge très-sensible, placé dans l'intérieur de la cloche, redevient rouge après avoir bleui, on peut être certain que toute l'ammoniaque a été absorbée. Il ne reste plus qu'à rechercher par le sucrate de chaux la quantité d'alcali qu'a fixée l'acide sulfurique titré.

Je commencerai l'exposition des faits de ce Mémoire par l'histoire des combinaisons que les carbonates de soude et de potasse peuvent former avec les oxydes métalliques à un équivalent d'oxygène.

Magnésie.

1°. *Bicarbonate de potasse et de magnésie.* — M. Berzelius décrit un carbonate de potasse et de magnésie qu'il obtient en faisant digérer du chlorure de magnésium avec un excès de bicarbonate de potasse. J'ai répété son expérience avec le plus grand soin, parce que le sel double ainsi produit donne une composition commune avec quelques autres substances formées dans les mêmes circonstances par plusieurs acides métalliques. Le mélange ne donne lieu à aucun précipité, à aucun dégagement de gaz; mais au bout de quelques heures, des bulles d'acide carbonique paraissent sur les parois du vase où se fixent en même temps des groupes de cristaux dont la quantité augmente en même temps que le dégagement d'acide carbonique, et le phénomène se complète par l'expulsion totale de ce gaz.

Au microscope, on voit ces groupes composés de petits prismes rhomboïdaux très-obliques.

Au feu, ils perdent de l'eau et de l'acide carbonique, et se transforment en un mélange ou plutôt en une combinaison de carbonate de magnésie et de potasse neutres à équivalents égaux; composé très-fusible à une basse température, et qui se solidifie entièrement lorsque la magnésie a perdu tout son acide carbonique : cette propriété suffit à caractériser une combinaison dont la formule est

$$CO^2\,KO,\ CO^2\,Mg\,O.$$

Voici les résultats que m'a donnés l'analyse de la matière cristallisée; ils confirment entièrement ceux de M. Berzelius :

		Observé.		Calculé.
Eau..... ..	384,2	31,6	9HO....	31,5
Acide carbonique .	310,3	25,5	$3\,CO^2$. ..	25,6
Magnésie.....	188,0	15,5	$2\,MgO$. .	16,0
Carbonate de potasse	334,7	27,4	CO^2KO. .	26,9
	1217,2	100,0		100,0

nombres qui conduisent à la formule

$$KO\,2CO^2,\ MgO\,CO^2,\ 9HO.$$

Dans l'analyse précédente, on a pris le milligramme pour unité, et la perte, dont il n'a pas été tenu compte dans le calcul, a été de $2^{millig},7$.

2°. *Carbonate de magnésie et de potasse.* — On n'obtient pas le même sel lorsqu'on remplace, dans la préparation, le bicarbonate de potasse par le sesquicarbonate. Dans ce cas, le produit n'est pas toujours homogène, parce qu'à une substance nouvelle se mêle une certaine quantité du carbonate double précédent. Il vaut mieux mettre en digestion, à une température de 60 à 70 degrés, pendant douze à quinze heures, de la magnésie blanche, ou hydrocarbonatée, avec du bicarbonate de potasse; le carbonate simple le transforme bientôt en une matière cristalline composée de petits prismes droits rhomboïdaux, dont deux arêtes verticales sont tronquées de manière que la base devient un hexagone irrégulier.

L'eau froide altère cette substance avec une très-grande rapidité. Quand on la chauffe, elle perd toute son eau et ne laisse échapper de l'acide carbonique qu'après être entrée en pleine fusion, constituant alors ce carbonate double anhydre, dont j'ai parlé plus haut.

Voici les résultats de son analyse :

	I.	II.	III.
Eau	394,7	343,3	»
Acide carbonique	234,7	»	191,4
Magnésie	230,4	139,5	192,0
Carbonate de potasse	750,8	»	»
	1610,6		

ou

	I.	II.	III.
Eau	24,5	24,6	»
Acide carbonique	14,6	»	14,3
Magnésie	14,3	13,8	14,4
Carbonate de potasse	46,6	»	»
	100,0		

Dans la première analyse, il y a un excès de $1^{millig},2$, dont on n'a pas tenu compte. Ces nombres conduisent à la formule

$4\,HO$	24,4
CO^2	14,8
MgO	14,0
$CO^2\,KO$	46,8
	100,0

ou

$$CO^2\,MgO,\ CO^2\,KO,\ 4\,HO.$$

Nous verrons se représenter plus tard, pour d'autres carbonates doubles de potasse et de métaux, des formules qui peuvent se généraliser ainsi :

Bicarbonates : $KO,\ 2\,CO^2,\ 2\,RO\,CO^2,\ 9\,HO$;
$KO,\ CO^2,\ RO\,CO^2,\ 4\,HO$.

C'est à cause de cette circonstance que j'appelle l'attention sur les formules précédentes des composés magnésiens.

3°. *Carbonate neutre de magnésie hydraté.* — M. Berzelius a essayé l'action du bicarbonate de soude sur les sels de magnésie : il dit avoir obtenu une combinaison de même genre que le composé potassique dont il a été question un peu plus haut sous le nom de *bicarbonate de potasse et de magnésie*. Il est probable qu'il n'a pas fait l'analyse du sel double sodique. Car, en se plaçant dans les conditions prescrites, on a en effet une matière cristallisée en houppes soyeuses qui, vues au microscope, paraissent composées de prismes à quatre pans terminés par une surface plane. Mais leur analyse prouve que l'on a produit simplement le carbonate de magnésie hydraté tel qu'il se formait dans de l'eau chargée d'acide carbonique. J'ai en effet obtenu les nombres suivants :

		Trouvé.		Calculé.
Eau	697,6	38,6	$3\,HO$	38,7
Acide carbonique	564,9	31,1	CO^2	31,6
Magnésie	544,9	30,1	MgO	29,7
	1807,4	100,0		100,0

Perte, $0^{millig},3$

M. Berzelius a vu que ce carbonate, qu'il considérait comme correspondant au bicarbonate de potasse et de magnésie, résistait à l'action décomposante de l'eau, même bouillante. Cette observation indique bien qu'il agissait sur le carbonate simple dont il est question maintenant, et qui est en effet très-stable; tandis que le composé dont il va être question un peu plus loin, et qui est réellement un carbonate double de soude et de magnésie, subit très-rapidement l'action décomposante de l'eau. Il est très-probable qu'il en aurait été de même de la combinaison

$$NaO,\ 2\,CO^2,\ 2\,MgO\,CO^2,\ 9\,HO$$

sur laquelle M. Berzelius croyait expérimenter, s'il l'avait réellement obtenue.

4°. Mais il n'en est pas de même lorsqu'on met en digestion du bicarbonate de soude et de la magnésie blanche à une température de 60 à 70 degrés. La magnésie blanche se transforme en petits cristaux dont quelques-uns paraissent, au microscope, se représenter par un prisme hexagonal régulier surmonté d'une pyramide à six faces, et ressemblent beaucoup à de petits cristaux de quartz.

Au feu, la matière perd seulement de l'acide carbonique et des traces d'eau insignifiantes; elle se décompose entièrement sans entrer en fusion. Deux échantillons différents m'ont donné :

	I.	II.		I.	II.
Eau.....	14,4	6,7	ou	0,8	0,4
Acide carbonique...	424,1	364,2		22,9	23,1
Magnésie.....	394,0	335,0		21,3	21,2
Carbonate de soude.	1017,0	870,6		55,0	55,3
	1849,5	1576,5		100,0	100,0

Excès, $2^{milligr},1$ Perte, 3 milligr.

ce qui conduit à la formule

CO^2.....	23,0
MgO.....	21,6
$CO^2\,NaO$.....	55,4
	100,0

ou

$$CO^2\,Na\,O,\ CO^2\,Mg\,O.$$

C'est donc un carbonate double anhydre, à équivalents égaux de carbonate de soude et de carbonate de magnésie. C'est le seul exemple que je possède d'une combinaison de cette nature qui soit cristallisée, dans laquelle il n'entre pas d'eau, et qui soit un produit direct de la préparation par voie humide. Il est curieux de remarquer que ce sel ne soit pas fusible, tandis que le sel correspondant, à base de potasse, entre en fusion vers 400 degrés environ.

Sa composition le rapproche beaucoup de la dolomie $CO^2\,Ca\,O,\ CO^2\,Mg\,O$; et, si mes observations sont exactes, il cristalliserait comme elle dans le système rhomboédrique.

M. Favre a obtenu un carbonate double de magnésie et d'ammoniaque, qui correspond tout à fait, pour sa composition, au carbonate de potasse et de magnésie

$$KO\,CO^2,\ Mg\,O\,CO^2,\ 4\,HO,$$

et qui, par conséquent, est représenté par la formule

$$Az\,H^4\,O,\ CO^2,\ Mg\,O\,CO^2,\ 4\,HO.$$

Cobalt.

1°. *Bicarbonate de potasse et de cobalt.* — Préparé, par la méthode que j'ai déjà décrite, au moyen d'une dissolution de bicarbonate de potasse et du nitrate de cobalt, ce sel se présente en petites dendrites dont il est difficile de caractériser la forme, même au microscope, quoiqu'alors on les voie composées de petits cristaux transparents et régulièrement terminés. Ils se forment avec une facilité remarquable au milieu du précipité léger de carbonate de cobalt qu'on a déterminé par le mélange des matières qui servent à leur préparation. Ils possèdent une couleur blanc-rosé d'une très-jolie teinte.

L'eau les décompose très-rapidement, en les ternissant d'abord; mais ils sont inaltérables à l'air.

Au feu, ils laissent dégager de l'acide carbonique et de l'eau, leur couleur passe au violet, et, s'ils sont dans une atmosphère d'azote, ils se transforment, en se boursouflant, en une matière gris de lin, comme le protoxyde de cobalt. Mais cet oxyde est tellement altérable à une température peu élevée et sous l'influence de l'oxygène, que la moindre proportion de ce gaz suffit pour le colorer en noir sans augmenter notablement son poids. Aussi j'ai été amené, à l'occasion de l'analyse de ce corps, à modifier le procédé dont je me servais pour avoir de l'azote pur.

Quand, en effet, on se sert de cuivre pour désoxygéner l'air, et que l'opération doit durer longtemps, il est rare qu'on surveille constamment son feu; dans certains moments, la chaleur peut être trop faible, dans d'autres elle peut devenir assez forte pour fondre le cuivre, et, dans les deux cas, l'oxygène n'est pas absorbé entièrement. On évite ces inconvénients en se servant de protoxyde de manganèse, dont on remplit des canons de fusil (1). Pour cela, on calcine fortement le bioxyde en morceaux convenablement choisis, et on les réduit au moyen d'un courant d'hydrogène. On a là une matière dont l'avidité pour l'oxygène est très-grande à toute température, à partir du rouge naissant, et qui peut être chauffée impunément au rouge-blanc, puisqu'elle est infusible et indécomposable. La chaleur à laquelle elle a été soumise pendant sa préparation suffit pour la débarrasser de toute trace d'acide carbonique, que les appareils purificateurs absorberaient d'ailleurs très-facilement, si le gaz était en mélange avec l'azote que l'on veut obtenir pur. Je recommande beaucoup cette substance comme matière éminemment propre à désoxygéner l'air, et, en même temps, parfaitement inaltérable

(1) Il est bon de protéger ces canons de fusil contre l'action du feu en les introduisant dans un tube de grès avant de les placer dans le fourneau.

au feu. L'analyse du bicarbonate de cobalt et de potasse m'a donné les nombres suivants :

	I.	II.		I.	II.
Eau.....	339,5	352,2	ou	27,3	27,9
Acide carbonique....	286,0	281,4		22,9	22,3
Oxyde de cobalt.....	325,0	319,5		26,1	25,3
Carbonate de potasse.	293,0	308,5		23,7	24,5
	1243,5	1261,6		100,0	100,0

I. Perte, 4 millig. II. Excès, $3^{millig},2$

qui conduisent à la formule

$$KO\,2\,CO^2,\ CO^3\,Co\,O,\ 9\,HO.$$

9HO.....	27,8
$3\,CO^2$.....	22,7
$2\,Co\,O$.....	25,8
CO^2KO.....	23,7
	100,0

Elle est analogue à celle du bicarbonate de potasse et de magnésie.

2°. *Carbonate de cobalt et de potasse.* — Il s'obtient au moyen du nitrate de cobalt et du sesquicarbonate de potasse. Le carbonate neutre en donne aussi, mais moins facilement.

Ce sont des cristaux assez gros pour qu'on puisse les examiner à la vue simple; ils paraissent provenir d'un prisme rectangulaire droit, et portent des modifications qui doivent faire admettre cette dérivation. Cependant, comme toutes les substances du même genre, ils sont très-difficiles à déterminer, à cause de leur petitesse d'abord, et parce que tous sont compliqués d'hémitropie, ou sont des macles dont les éléments se coordonnent malaisément.

Au feu, ils se comportent comme le précédent, en perdant en même temps toute l'eau et l'acide carbonique de l'oxyde métallique; ils deviennent violets et gris de lin en se boursouflant.

Leur analyse amène aux résultats suivants :

	I.	II		I.	II.
Eau.....	267,0	418,2	ou	21,9	21,8
Acide carbonique....	167,0	258,1		13,6	13,5
Oxyde de cobalt.....	276,8	432,7		22,7	22,5
Carbonate de potasse.	509,7	811,0		41,8	42,2
	1220,5	1920,0		100,0	100,0

I. Excès, $2^{millig},5$ II. Perte, $2^{millig},2$

ce qui conduit à la formule

$$4\,HO,\ CO^2\,CoO,\ Co^2\,NaO.$$

$4\,HO$.....	21,8
CO^2...	13,4
CoO.....	22,8
$CO^2\,NaO$.....	42,0
	100,0

3°. *Carbonate de soude et de cobalt tétrahydraté.* — Cette substance est, par son éclat et sa couleur, l'un des plus beaux sels que puisse donner le cobalt. Quand elle s'est déposée en petits cristaux, elle a la couleur d'une laque de carmin un peu violacé, et en possède toute la richesse de ton. Elle se prépare au moyen du sesquicarbonate de soude et du nitrate de cobalt, et se produit avec plus de lenteur que les sels de potasse. La liqueur est, au moment du mélange, d'un rouge violet très-foncé, et se décolore entièrement lorsqu'elle a laissé déposer, sous forme de carbonate double, toute la substance métallique dont elle s'était chargée. Après avoir séparé et exprimé les cristaux avec soin, il faut, au moyen de la loupe ou même à l'œil nu, les examiner soigneusement et en séparer une assez grande quantité d'un carbonate double différent, qui se distingue facilement par sa forme et sa couleur. Celui dont il est question actuellement cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, terminés par un biseau très-

aigu, ce qui donne à ces cristaux une forme très-allongée.

L'eau les décompose. Au feu, ils perdent de l'eau et de l'acide carbonique sans fusion ni boursouflement.

Son analyse donne les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé.
Eau.....	332,0	24,3	24,0
Acide carbonique...	197,5	14,5	14,7
Oxyde de cobalt....	344,5	25,3	25,3
Carbonate de soude.	489,4	35,9	36,0
	1363,4	100,0	100,0

Perte nulle.

et amène à la formule

$$CO^2, Co\,O, Co^2\,Na\,O, 4\,HO.$$

C'est le seul des carbonates doubles métalliques, à base de soude, qui corresponde par sa composition à un sel de même espèce à base de potasse.

4°. *Carbonate de soude et de cobalt décahydraté.* — C'est le sel que l'on trouve au milieu des cristaux du carbonate précédent. Ils se reconnaissent facilement à leur couleur rouge beaucoup plus foncée et à la régularité de leur forme, qui paraît être celle d'un rhomboèdre dont l'angle serait très-voisin de l'angle droit, ce qui les fait paraître cubiques. Cette matière s'altère très-facilement au contact de l'eau, qui lui enlève immédiatement sa transparence. Dans le vide, elle laisse dégager lentement un peu d'eau, et ressemble en cela au sel de nickel qui lui correspond.

Je n'ai pu me procurer qu'une très-faible quantité de ce sel remarquable, et encore était-il altéré légèrement par suite des purifications qu'il a fallu lui faire subir, et d'une dessiccation rapide dans le vide. On s'explique ainsi une perte d'eau que dénotent les nombres suivants :

Eau.....	223,2	ou	43,4
Acide carbonique...	57,7		11,2
Oxyde de cobalt....	90,9		17,7
Carbonate de soude.	142,5		27,7
	514,3		100,0

Perte, $0^{millig},5$

auxquels on ne peut appliquer aucune autre formule que

$$CO^2\,Co\,O,\ CO^2\,Na\,O,\ 10\,HO;$$

elle conduit aux nombres suivants :

10 HO..... ..	44,4
CO^2.....	10,9
Co O.....	18,5
CO^2 Na O.....	26,2
	100,0

Le bicarbonate de soude ne paraît pas susceptible de se combiner au carbonate de cobalt. Quand on laisse en contact prolongé ces deux corps, le dernier change d'aspect, prend une couleur rose vif, devient pulvérulent et très-dense, sans cesser d'être amorphe. C'est un carbonate de cobalt qui contient équivalents égaux d'acide carbonique et d'oxyde de cobalt avec de l'eau. On n'avait pu obtenir jusqu'ici de carbonate neutre de ce métal par simple précipitation à la température ordinaire.

Il se produit également par le contact prolongé du carbonate de cobalt et du bicarbonate d'ammoniaque. Celui-ci se colore d'abord très-fortement, laisse déposer des lames micacées qui sont un carbonate double, lequel lui-même se transforme peu à peu en carbonate neutre de cobalt. Alors la liqueur est complétement décolorée, quoique cette série de réactions se soit passée dans un vase hermétiquement fermé, et que, par conséquent, les mêmes éléments soient toujours restés en présence. Voici les résultats que m'a fournis à l'analyse le carbonate neutre de cobalt :

		Trouvé.		Calculé.
Eau.....	226,4	9,3	2 HO.....	9,2
Acide carbonique..	807,9	33,1	3 Co^2.....	33,6
Oxyde de cobalt...	1402,8	57,6	3 CO O...	57,2
	2437,1	100,0		100,0

Ce sel, préparé avec le bicarbonate d'ammoniaque, retenait 34 milligrammes d'ammoniaque, dont il n'a pas été tenu compte dans l'analyse.

Les échantillons obtenus au moyen du bicarbonate de soude donnent des nombres qui s'écartent un peu de ceux que la formule précédente exige, quoiqu'il me semble difficile de leur donner une interprétation différente; mais ils retiennent une certaine quantité de soude dont il est impossible de les priver sans les altérer légèrement.

Nickel.

Le nickel se comporte, dans toutes les réactions du genre de celles que j'examine, exactement comme le cobalt. Un seul sel de la série du cobalt manque dans la série du nickel; c'est le carbonate de soude et de nickel

$$CO^2\,Ni\,O,\ CO^2\,Na\,O,\ 4\,HO.$$

Mais rien n'est plus facile que de préparer les autres carbonates doubles qui se déposent plus rapidement que ceux de cobalt. On peut même les obtenir en assez gros cristaux, mais il semble que le mode de production de ces substances s'oppose au développement de leurs formes cristallines; aussi l'on ne trouve que des fragments brillants, munis de quelques faces très-réfléchissantes, ou bien des groupes dont il est difficile de retirer quelques éléments propres à la détermination.

1°. *Bicarbonate de potasse et de nickel.* — La préparation de cette substance s'effectue par le procédé général et en employant le bicarbonate de potasse et le nitrate de nickel. Il est très-curieux d'observer comment le précipité

est, pour ainsi dire, absorbé par les cristaux qui se développent aux parties inférieures du vase où se fait la réaction. Quelques échantillons déposés lentement me feraient croire que ce sont des prismes rhomboïdaux obliques. Ils ont une couleur vert clair caractéristique.

Au feu, ils perdent de l'eau et de l'acide carbonique avec une extrême facilité, mais sans fusion ni boursouflement.

Voici les nombres que m'a fournis leur analyse :

	I.	II.		I.	II.
Eau.....	451,9	424,0	ou	27,9	27,8
Acide carbonique...	367,2	338,5		22,7	22,4
Oxyde de nickel....	410,5	386,0		25,4	25,5
Carbonate de potasse.	387,4	368,0		24,0	24,3
	1617,0	1516,5		100,0	100,0

II. Perte, 3 milligrammes.

ce qui conduit à la formule

$$KO, 2CO^2, 2NiO\,CO^2, 9HO.$$

$9HO$.....	27,8
$3CO^2$.....	22,7
$2NiO$.....	25,8
CO^2KO.....	23,7
	100,0

2°. *Carbonate de nickel et de potasse.* — Obtenu au moyen du nitrate de nickel et du sesquicarbonate de potasse, ce sel cristallise en petites masses composées d'aiguilles brillantes et faciles à discerner au microscope, sous des formes qui paraissent appartenir à un prisme droit rhomboïdal. Il possède une couleur vert-pomme très-différente de celle qu'affecte le sel précédent, de manière qu'il serait impossible de les confondre.

Au feu, ce carbonate perd de l'eau, puis de l'acide carbonique en se ramollissant et se boursouflant. Son analyse

donne les nombres suivants :

	I.	II.	I.	II.
Eau.....	338,9	505	22,1	22,7
Acide carbonique...	201,5	293	13,2	13,2
Oxyde de nickel...	346,8	494	22,7	22,2
Carbonate de potasse.	645,0	933	42,0	41,9
	1532,2	2225	100,0	100,0

I. Excès, $0^{millig},7$

II. Perte, $1^{millig},5$

ce qui conduit à la formule

$$CO^2KO, CO^2NiO, 4HO.$$

4 HO.....	21,9
CO^2.....	13,3
NiO.....	23,0
CO^2KO.....	41,8
	100,0

3°. *Carbonate de soude et de nickel décahydraté.* — Ce sel est le seul que j'aie pu obtenir par la réaction des carbonates de soude sur les sels de nitrate de nickel.

Le bicarbonate de soude ne semble pas modifier du tout le précipité de carbonate de nickel, même lorsqu'on le met en contact prolongé à une température de 60 à 70 degrés (1).

Le sesquicarbonate transforme assez rapidement le précipité en une masse confuse de petits cristaux ressemblant à des cubes ou rhomboèdres à angles très-voisins de 90 degrés. Cette matière, sauf sa belle couleur vert d'herbe, ressemble tout à fait à la combinaison correspondante du cobalt, avec laquelle elle est isomorphe. Leur composition présente naturellement une analogie complète, en même

(1) Je ne parle pas d'une substance amorphe que j'ai obtenue dans cette circonstance, et dont l'homogénéité ne m'est démontrée ni par la forme cristalline, ni par des propriétés physiques spéciales. Elle contenait pourtant 17 pour 100 de carbonate de soude.

temps que leurs propriétés chimiques sont les mêmes. Ainsi ils s'allient avec une facilité remarquable sous l'influence de l'eau et dans le vide sec, si bien qu'il est impossible d'obtenir des analyses qui se rapprochent beaucoup des nombres théoriques. En calcinant des échantillons qui ont passé un temps plus ou moins long dans le vide, on a des résultats dans lesquels on remarque la variabilité d'un seul élément, l'eau. Le rapport entre les autres éléments paraissant constant, le nombre des équivalents d'eau peut descendre de 10 à 8 ou 7, et la quantité d'eau pour 100 peut passer de 44,8 à 35,8.

	I.	II.		I	II.
Eau.	120,7	441,3	ou	44,8	43,9
Acide carbonique..	»	106,8		»	10,7
Oxyde de nickel...	»	190,0		»	18,9
Carbonate de soude.	»	266,7		»	26,5
		1004,8			100,0

Ces analyses amènent à la formule

$$CO^2\,NaO,\ CO^2\,NiO,\ 10\,HO.$$

$10\,HO$.....	44,4
CO^2.....	10,9
NiO.....	18,5
$CO^2\,NaO$.....	26,2
	100,0

Zinc.

Les sels de zinc ne se comportent plus, au contact des carbonates alcalins, avec la simplicité qui caractérise les composés que je viens d'examiner. Ainsi je n'ai jamais pu préparer qu'un genre de carbonate double avec chacun des carbonates alcalins. La facilité avec laquelle on les obtient n'est plus la même.

1°. *Carbonate de zinc et de potasse.* — M. Kane a observé la production d'un carbonate double de zinc et de po-

tasse qui s'est formé dans une dissolution d'oxyde de zinc dans la potasse caustique exposée à l'action de l'air. La matière amorphe qui s'est déposée peut être fort bien un mélange : rien ne garantit le contraire. En chauffant ce produit, M. Kane obtient encore une substance amorphe, qui ne semble caractérisée par aucune propriété spéciale, et qui pourrait être tout aussi bien un mélange qu'une combinaison de carbonates neutres anhydres de zinc et de potasse.

J'obtiens une combinaison cristallisée en prismes à six faces, qui paraissent réguliers, en mélangeant une dissolution de chlorure de zinc concentrée avec du sesquicarbonate de potasse, ou un mélange de carbonate neutre et de bicarbonate de potasse également en solution concentrée. Au bout d'un temps assez long, il se dépose contre les parois du vase de petits groupes de cristaux brillants et incolores, qu'on lave rapidement à l'eau froide pour enlever le carbonate alcalin, et même quelques traces d'hydrocarbonate de zinc dont ils peuvent être imprégnés ; on les sèche ensuite sur une plaque de porcelaine dégourdie et dans le vide. Voici les résultats de leur analyse :

	I.	II.		I.	II.
Eau.....	203,5	246,0	ou	9,2	9,3
Acide carbonique...	459,0	547,0		21,1	20,8
Oxyde de zinc.....	690,0	851,5		31,7	32,4
Carbonate de potasse.	825,5	986,0		38,0	37,5
	2178,0	2630,5		100,0	100,0

I. Perte, 3 milligrammes.
II. Excès, $5^{milligr},5$

Les deux échantillons provenant de deux préparations distinctes qui ont été analysés, étaient tellement limpides et bien cristallisés, que je ne peux douter de leur pureté. Cependant ces nombres amènent à une formule très-compliquée, qu'on ne peut simplifier qu'en altérant considérablement les proportions déterminées par l'expérience. Cette

formule peut s'écrire sous cette forme :

$$4\,(C^2O^4, KO),\ 3\,(CO^2\,2\,ZnO),\ 8\,HO;$$

elle conduit aux nombres suivants :

$8\,HO$	9,6
$7\,CO^2$	20,7
$4\,CO^2\,KO$	37,1
$6\,ZnO$	32,6
	100,0

2°. *Carbonate de zinc et de soude.* — En laissant une lame de zinc au contact prolongé d'une dissolution de carbonate neutre de soude, M. Wœhler observa qu'il se dégageait de l'hydrogène, et que l'oxyde de zinc produit, s'unissant à de l'acide carbonique et au carbonate de soude, donnait des cristaux tétraédriques et octaédriques qui se déposaient sur la lame de zinc. Il est probable que cet acide carbonique, dont s'est emparé l'oxyde de zinc, a été emprunté à l'air ; car j'ai remarqué bien souvent que des dissolutions de carbonate de potasse laissées longtemps à l'air, laissaient déposer quelques cristaux de bicarbonate. M. Wœhler n'a pu reproduire ces cristaux, et il ne les a pas analysés. Cependant je dois croire qu'ils sont identiques avec une matière très-brillante, cristallisée en tétraèdres et octaèdres qui paraissent réguliers, car toutes leurs faces semblent formées de triangles équilatéraux bien évidents à la loupe ou au microscope, substance qui se produit dans un mélange de chlorure de zinc et de sesquicarbonate de soude.

Cette substance est, comme la précédente, moins altérable à l'eau que les autres carbonates doubles; ils se décomposent au feu avec une très-grande facilité. Son analyse m'a fait voir combien est peu exacte l'assertion qu'on trouve dans presque tous les livres de chimie, où on lit que l'oxyde de zinc est facilement décomposable par l'hydrogène. J'ai chauffé de l'oxyde de zinc, soumis à l'action de l'hydrogène pur, avec une lampe à alcool à double

courant, qui a fondu entièrement le tube où se faisait l'expérience; et cependant l'oxyde est resté intact dans la nacelle de platine.

Le carbonate de zinc et de soude donne, à l'analyse, les résultats suivants :

	I.	II.		I.	II.
Eau.....	191,8	117,5	ou	10,3	10,5
Acide carbonique....	445,3	268,2		24,0	24,2
Oxyde de zinc.....	825,7	490,0		44,4	44,2
Carbonate de soude..	394,8	233,8		21,3	21,1
	1857,6	1109,5		100,0	100,0

I. Excès, $3^{millig},3$

II. Excès, $3^{millig},1$

nombres qui conduisent à la formule

$$3\,NaCO^2,\ 8\,CO^2\,ZnO,\ 8\,HO,$$

d'où l'on calcule :

8 HO.....	9,9
$8\,CO^2$.....	24,1
8 ZnO.....	44,3
$3\,CO^2\,NaO$.....	21,7
	100,0

Cuivre.

M. Berzelius dit, dans son *Traité de Chimie*, qu'en traitant le carbonate de cuivre par le carbonate de potasse, on obtient un carbonate double cristallisé, dont la composition serait représentée par la formule

$$CO^2\,KO,\ CO^2\,CuO$$

d'un sel double anhydre. Il ajoute que le bicarbonate de soude donne les mêmes résultats. Je m'explique difficilement comment M. Berzelius a pu être induit en erreur une première fois en ne trouvant pas d'eau dans une substance qui en contient près de 20 pour 100; mais je m'explique mieux une seconde erreur de sa part, quand il prétend que le bicar-

bonate de potasse donne facilement un carbonate double, cristallisable et très-beau de forme : car je n'ai été averti que fort tard, et après de longues expériences, d'une propriété toute spéciale du carbonate de cuivre. Si l'on prend, en effet, du carbonate de potasse du commerce, et si l'on y verse une dissolution un peu acidulée (pour former un peu de bicarbonate alcalin) de nitrate de cuivre, au bout d'un temps plus ou moins long on trouve le précipité de carbonate de cuivre transformé partiellement en magnifiques cristaux de carbonates doubles; mais ces cristaux contiennent *exclusivement de la soude*. On voit que c'est là une très-bonne manière de démontrer la présence de la soude dans les potasses du commerce. Bien entendu, rien de pareil ne se présente, si l'on se sert de bicarbonate de potasse pur. Ainsi, le seul sel que M. Berzelius ait entrevu, et que, sans doute, il n'a pas analysé, c'est le carbonate de cuivre et de soude dont je m'occuperai un peu plus tard.

1°. *Carbonate de potasse et de cuivre.* — En versant avec précaution une dissolution de nitrate de cuivre dans du bicarbonate de potasse, on obtient une liqueur d'un bleu tellement intense, qu'elle ressemble au sel de cuivre ammoniacal. Elle laisse déposer, au bout de quelques heures, une matière soyeuse à peine cristallisée, mais qui, au microscope, paraît composée de petits éléments tous cristallisés. Son analyse donne des nombres qui ne sont pas susceptibles d'être représentés par une formule très-simple; voici mes résultats :

	I.	II.		I.	II.
Eau.....	160,8	274,2	ou	19,4	19,6
Acide carbonique...	171,2	278,5		20,6	19,9
Oxyde de cuivre....	368,5	625,0		44,2	44,6
Carbonate de potasse.	128,8	222,0		15,8	15,9
	829,3	1399,7		100,0	100,0

I. Excès, $4^{millig},3$

II. Perte, $2^{millig},5$

ce qui conduit à la formule

$$4\,CO^2\,5\,Cu\,O,\ CO^2KO,\ 10\,HO.$$

10 HO.....	20,2
4 CO^2.....	19,8
5 Cu O.....	44,5
CO^2KO.....	15,5
	100,0

2°. *Carbonate de soude et de cuivre.* — Les réactions se simplifient bien davantage, quand on agit sur les sels de soude. Alors, de quelque manière qu'on effectue le mélange, on obtient un très-beau produit parfaitement cristallisé.

J'ai dit tout à l'heure que ce sel se produisait dans les potasses du commerce dans lesquelles on fait digérer du carbonate de cuivre. Il est facile, en effet, de démontrer que les cristaux produits en cette circonstance, après avoir été détruits par le feu, laissent un carbonate alcalin qui ne trouble pas le chlorure de platine, tandis que la liqueur dans laquelle ils se sont formés le précipite abondamment.

Lorsque l'on met l'un à côté de l'autre, dans le même bain chauffé à 40 ou 50 degrés, du carbonate de cuivre bibasique bleu au contact de deux dissolutions, l'une de bicarbonate de soude, l'autre de bicarbonate de potasse, en quelques instants, dans la première, le carbonate de cuivre amorphe est transformé en amas et géodes très-élégants composés uniquement de carbonate double de cuivre et de soude. Dans l'autre vase, la liqueur se colore d'une manière intense par suite de la dissolution d'une petite quantité de cuivre dans le carbonate de potasse. Mais aucun carbonate double ne se produit, et l'on trouve pour résidu l'hydrocarbonate de cuivre bibasique vert qui se produit toujours à cette température.

Ainsi les carbonates de potasse et de soude sont bien nettement caractérisés par la manière toute différente dont ils

agissent sur les sels de cuivre lorsque ceux-ci sont employés en petite quantité.

Le carbonate double de cuivre et de soude cristallise en prismes droits rhomboïdaux. Le prisme est surmonté d'un pointement à quatre faces formées par des modifications sur les angles du prisme, de manière que chacune de ses faces est un hexagone allongé qui est très-apparent dans les petits cristaux formés très-lentement. L'angle des faces du prisme est de 123° 14′.

A une chaleur très-faible, ils se décomposent très-facilement en donnant de l'eau, de l'acide carbonique et un mélange d'oxyde de cuivre et de carbonate de soude. Leur analyse donne les résultats suivants :

	I.	II (*).		I.	II.
Eau.....	417	380,5	ou	20,1	19,1
Acide carbonique....	329	305,5		15,2	15,4
Oxyde de cuivre.....	595	574,0		27,4	28,8
Carbonate de soude..	830	729,0		37,3	36,7
	2171	1989,0		100,0	100,0

I. Perte, 2 milligrammes.

II. Perte, 3 milligrammes.

qui conduisent à la formule

$$CO^2CuO,\ CO^2NaO,\ 3HO$$

et aux nombres

3 HO.....	19,1
CO^2.....	15,5
CuO.....	28,0
CO^2NaO.....	37,4
	100,0

Lorsqu'on essaye de produire le carbonate de soude et de cuivre en mettant en présence du carbonate neutre de soude et du carbonate bibasique de cuivre, une partie de

(*) La substance de l'analyse n° II provient de l'action du nitrate de cuivre sur le bicarbonate de potasse du commerce non purifié. J'ai vérifié que le carbonate alcalin qu'il contenait, saturé par l'acide chlorhydrique et amené à l'état de chlorure neutre par la dessiccation, ne précipitait pas le chlorure de platine alcoolisé.

celui-ci cède son acide carbonique au reste pour se transformer en une poudre brune qui est un carbonate de cuivre octobasique, comme le prouvent l'analyse et la formule suivante :

	Observé.			Calculé.
Eau.....	283,0	12,2	5 HO...	11,8
Acide carbonique..	133,0	5,8	CO^2.....	5,7
Oxyde de cuivre...	1894,3	82,0	8 CuO..	82,5
	2310,3	100,0		100,0

Perte, 3 milligrammes.

Il résiste à des lavages prolongés et peut s'obtenir parfaitement pur.

En terminant ce Mémoire, je ferai remarquer que toutes les analyses que je rapporte ont été exécutées sur des matières provenant de préparations différentes.

Les sels de protoxyde de fer, de cadmium, de plomb et d'argent ne m'ont pas donné jusqu'ici des combinaisons doubles avec les carbonates divers de potasse et de soude. Du carbonate de protoxyde de fer mis en contact avec ces carbonates alcalins dans des tubes scellés, n'a pas changé d'aspect. Le précipité est resté amorphe.

En résumé, les carbonates doubles dont je viens de faire l'histoire peuvent se diviser en deux groupes :

1°. Combinaisons de carbonates neutres métalliques avec le bicarbonate de potasse;

2°. Combinaisons de carbonates neutres métalliques avec les carbonates neutres de soude et de potasse.

Les premiers prennent nécessairement 9 équivalents d'eau.

Les seconds cristallisent avec des quantités variables, mais qui sont représentées par les nombres 0, 3, 4, 10.

Dans un prochain Mémoire j'exposerai la suite de ces recherches, qui comprendront les carbonates doubles obtenus avec les alcalis fixes, l'ammoniaque et les oxydes métalliques contenant 3 équivalents d'oxygène.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUILLET 1851.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	757,75	+25,9		755,91	+28,0		754,24	+26,0		757,36	+17,5		+29,2	+17,2	Très-nuageux.....	E. S. E.
2	752,62	+17,2		752,30	+18,6		751,94	+18,6		751,77	+16,9		+18,7	+16,4	Couvert; pluie.....	O.
3	752,43	+17,5		752,32	+18,8		752,25	+21,2		753,88	+16,1		+21,7	+14,4	Couvert.	O.
4	754,94	+15,9		755,59	+19,3		755,36	+21,0		756,35	+16,4		+21,5	+13,1	Éclaircies.....	N. N. O.
5	756,81	+16,0		756,70	+19,0		755,58	+20,8		756,80	+18,8		+21,0	+13,0	Éclaircies.....	N. N. E.
6	758,74	+18,4		758,83	+21,2		758,42	+22,4		759,30	+18,5		+23,3	+12,4	Beau..	O.
7	758,90	+20,0		758,15	+22,2		756,53	+23,2		755,87	+18,8		+23,4	+11,5	Beau.....	N. N. O.
8	753,26	+18,2		752,63	+19,8		752,00	+19,0		753,03	+15,6		+20,0	+13,2	Couvert.....	O. N. O.
9	752,60	+18,0		751,74	+21,0		751,18	+20,9		751,18	+15,5		+21,9	+13,7	Éclaircies.....	O.
10	751,25	+17,0		751,08	+20,0		751,43	+18,0		753,58	+14,6		+20,5	+12,9	Couvert.....	O. S. O.
11	761,58	+15,0		762,43	+16,1		762,21	+18,0		762,39	+14,7		+18,7	+ 9,9	Très-nuageux.....	O.
12	760,25	+16,4		759,78	+19,7		758,68	+20,6		757,38	+16,8		+21,2	+13,7	Couvert....	O.
13	755,44	+18,5		754,66	+20,5		753,63	+21,9		752,03	+19,3		+22,1	+15,0	Très-nuageux.	O. N. O.
14	750,63	+16,4		750,28	+16,5		749,87	+19,2		751,82	+14,8		+19,9	+13,4	Couvert; pluie.....	S. S. O
15	754,67	+18,0		754,44	+18,8		754,40	+20,1		754,00	+15,4		+21,3	+11,7	Très-nuageux.....	S. O.
16	751,85	+16,2		751,21	+17,0		751,06	+18,0		751,90	+13,8		+19,0	+13,0	Couvert...	E. N. E.
17	752,56	+16,6		752,00	+18,5		751,40	+20,1		752,13	+16,8		+20,2	+10,4	Très-nuageux.....	N. N. O.
18	753,86	+16,8		754,15	+20,3		755,43	+16,3		758,02	+13,3		+20,5	+10,6	Couvert	N.
19	759,32	+19,0		758,68	+21,7		758,20	+20,4		757,75	+17,2		+22,1	+ 9,9	Couvert.....	S. O.
20	755,90	+18,6		755,58	+22,6		754,51	+26,2		755,28	+20,4		+26,5	+14,9	Couvert...	S.
21	758,81	+20,0		758,60	+22,4		758,08	+23,1		757,57	+17,2		+23,9	+14,2	Couvert.....	O. S. O.
22	757,06	+20,2		756,69	+24,0		755,25	+24,5		754,93	+21,7		+25,5	+14,2	Quelques nuages.....	N. E.
23	750,23	+22,2		749,66	+24,8		748,78	+18,5		748,32	+17,4		+24,4	+17,2	Couvert.....	S. O.
24	747,77	+17,4		747,49	+21,9		747,28	+22,5		747,32	+17,0		+22,6	+14,3	Nuageux	S. O.
25	744,78	+19,5		744,71	+21,8		744,73	+23,0		746,12	+15,4		+24,4	+14,8	Nuageux.....	S. O.
26	747,79	+15,6		749,31	+17,5		750,42	+18,4		754,10	+14,1		+18,5	+13,8	Couvert.....	O. N. O.
27	756,86	+18,8		758,02	+19,9		758 10	+ 19,6		758,77	+15,1		+19,9	+12,8	Nuageux.....	O. S. O.
28	757,66	+22,8		756,94	+25,1		755,33	+24,8		754,16	+19,6		+25,7	+13,2	Nuageux.....	N. O.
29	753,29	+17,8		753,57	+22,8		752,32	+21,8		753,31	+15,8		+24,9	+17,3	Couvert.....	S. S. O.
30	753,38	+18,0		753,51	+21,3		753,76	+22,6		755,45	+17,5		+20,6	+14,0	Couvert.....	S. S. O.
31	755,91	+16,0		753,48	+19,1		755,82	+20,7		755,65	+16,3		+21,6	+14,8	Couvert.....	N.
1	754,93	+18,4		754,53	+ 20,8		753,89	+21,1		754,92	+16,9		+22,1	+13,8	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	755,61	+17,2		755,32	+19,2		754,94	+20,1		755,27	+16,5		+21,2	+12,3	... Moy. du 11 au 20	Cour. 8,653
3	753,05	+18,9		753,09	+21,9		752,72	+21,8		753,26	+17,0		+22,8	+14,3	... Moy. du 21 au 31	Terr. 8,267
	754,48	+18,2		754,27	+20,7		753,81	+21,0		754,44	+16,8		+22,1	+13,5	..Moyenne du mois.....	+ 17°,8

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION MOLÉCULAIRE DES BASES ORGANIQUES ;

PAR M. LE Dr W. HOFMANN,
Professeur au Collége royal de Chimie de Londres.

TRADUIT PAR M. AUG. DUBOIS.

SECOND MÉMOIRE.

Il y a environ une année, j'eus l'honneur de présenter à la Société royale un compte rendu d'une série de recherches sur la constitution moléculaire des bases organiques volatiles (1) ; maintenant je demande à soumettre au jugement de la Société l'histoire d'un nouveau groupe d'alcaloïdes, qui, bien qu'intimement liés avec les premiers par leur origine, en diffèrent cependant par leurs propriétés, et surtout en ce qu'ils ne sont pas volatils.

Les membres de ce nouveau groupe d'alcaloïdes sont si nombreux, leur conduite est si singulière, et leurs dérivés se ramifient en tant de directions, que je n'ai pu encore compléter l'étude de ces substances dans tous leurs rapports. Mon intention n'est pas d'entrer profondément dans la partie chimique du sujet dans la communication présente, mon but étant surtout d'établir l'existence de ces corps et de donner une idée générale de leur rapport avec les bases volatiles, et de leurs propriétés physiques et chimiques les plus importantes, réservant à un prochain Mémoire une description détaillée de leurs sels et de leurs dérivés.

Dans le Mémoire que j'ai rappelé plus haut, j'émis l'opinion que la plus grande partie des bases organiques peuvent être représentées par l'expression générale

$$\left.\begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix}\right\} N,$$

(1) *Transactions philosophiques*, part. I, 1850, page 93.

formule qui coïncide avec celle de l'ammoniaque, si

$$X = Y = Z = H.$$

Je prouvai par l'expérience que les termes X, Y et Z peuvent représenter, non-seulement l'hydrogène, mais une variété d'hydrocarbures, surtout ceux nommés *radicaux alcooliques* [$C^n H^{(n+1)}$], et j'essayai, appuyé sur ces expériences, de classer les bases organiques d'après la proportion d'hydrogène basique (1) dans plusieurs alcaloïdes. J'arrivai ainsi à trois groupes de bases, pour lesquelles, me conformant aux noms traditionnels, je proposai les termes de *bases amidogènes, bases imidogènes* et *bases nitriles*.

Les idées énoncées sur la constitution des bases organiques volatiles étaient, il est vrai, jusqu'à un certain point, le résultat d'un travail théorique; mais elles étaient tellement d'accord avec toutes les observations énoncées, elles ont été soumises à des expériences si variées, qu'aucun doute ne resta dans mon esprit sur leur exactitude. Cependant, la première recherche avait fait ressortir plusieurs faits que je ne pouvais expliquer par la manière de voir que j'avais adoptée. J'ai, depuis, essayé d'expliquer ces faits par des expériences additionnelles; les résultats, détaillés dans les pages suivantes, s'accordent parfaitement, je suis heureux de le dire, avec ma première observation, dont l'étendue m'avait conduit, en même temps, à une idée plus générale encore de la question.

Après avoir réussi à remplacer peu à peu 1, 2, ou 3 équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque par un nombre correspondant d'atomes composés, cette question s'éleva, savoir : si l'agent qui produisait ce changement exercerait une influence plus grande encore sur le dernier produit de la réaction. Afin de résoudre cette question par l'expérience, je soumis deux bases nitriles, la diéthylaniline et la triéthy-

(1) *Transactions philosophiques*, part. I, 1850, page 111.

lamine, à l'action prolongée du bromure d'éthyle. Ces expériences, dont le compte rendu complet se trouve dans mon Mémoire précédent (pages 106 et 122), ne me conduisirent pas à des résultats parfaitement décisifs. Il était évident qu'une réaction devait avoir lieu dans ces cas ; même en employant et la base à l'examen, et le bromure à l'état absolument sec, on observa qu'un changement graduel eut lieu, une petite mais indubitable quantité d'hydrobromates étant invariablement formée. Cependant on ne pouvait conserver aucun doute que cette réaction était tout à fait différente des degrés précédents de l'opération; par exemple, la conversion de l'ammoniaque en éthylamine, de l'éthylamine en diéthylamine, etc. ; il fut prouvé, surtout par des expériences minutieuses et fréquemment répétées, que ce procédé, de quelque nature qu'il puisse être, ne donne lieu, dans aucun cas, à la formation d'aucune autre base volatile contenant un plus grand nombre de radicaux de substitution que la base nitrile soumise à l'examen.

J'ai encore étudié ces réactions l'année passée sur une plus grande échelle, ce qui facilite beaucoup les expériences ; et je suis heureux, ici, de profiter d'une occasion d'exprimer moi-même mes sincères remercîments à la Société royale pour le bon et encourageant intérêt qu'elle a manifesté pour cette recherche, dont les nouveaux résultats doivent être attribués à son libéral et généreux appui.

Action du bromure et de l'iodure d'éthyle sur la triéthylamine.

Dans le Mémoire auquel je renvoie souvent, j'ai établi qu'un mélange d'une dissolution aqueuse de triéthylamine et de bromure d'éthyle, enfermé dans un tube, se solidifiait après quelques heures d'ébullition, et que les cristaux consistaient surtout en hydrobromate de triéthylamine fibreux, avec lequel cependant une certaine quantité de cristaux granulés, blancs, opaques étaient invariablement

mélangés. J'ai essayé d'augmenter la quantité du dernier, en employant et le bromure d'éthyle et la triéthylamine à l'état anhydre. Mais en transformant ainsi les conditions de la formation, la marche de la réaction est retardée de la manière la plus remarquable, des jours s'écoulant avant que la conversion soit complète. Tandis que j'étais engagé dans ces expériences, je trouvai que le résultat proposé pouvait être obtenu presque instantanément en substituant l'iodure au bromure d'éthyle; et, comme cette observation fut immédiatement suivie d'un éclaircissement parfait de toute la question, je revins à peine, dans la suite, à l'emploi du bromure.

En ajoutant de l'iodure d'éthyle parfaitement anhydre à de la triéthylamine desséchée sur de l'hydrate de potasse, le mélange se trouble légèrement ; il y a en même temps dégagement de chaleur. A la température ordinaire, l'action s'effectue graduellement, et, après un espace de plusieurs jours, le mélange est converti en une masse solide. D'un autre côté, si l'on expose une minute ou deux le mélange à la température de l'eau bouillante, une réaction très-énergique en résulte; le liquide reste, même après le déplacement de la source de chaleur, pour quelque temps dans un état de vive ébullition , et se solidifie, en refroidissant, en une masse dure de cristaux, qui est d'un blanc de neige ou d'une teinte jaunâtre, selon que la triéthylamine ou l'iodure d'éthyle ont été employés en excès.

Pour éviter la perte d'iodure d'éthyle, et surtout de la triéthylamine, qui est le résultat d'une longue série de procédés incommodes et coûteux, j'ai ordinairement opéré la réaction dans de forts tubes de verre de 3 à 4 pieds de long, que je fermais à la lampe d'émailleur, après y avoir introduit les substances.

La masse cristallisée, produite dans cette réaction, se dissout facilement, même dans l'eau froide. Si l'iodure a été employé en excès, cette substance se sépare en globules hui-

leux et pesants, que l'on peut facilement séparer et rétablir par la distillation, et la dissolution est inodore, ou neutre, ou très-légèrement acide; dans le dernier cas, elle a une teinte jaunâtre prononcée. D'un autre côté, si la base était en excès, la dissolution des cristaux était incolore et alcaline : le réaction alcaline disparaît cependant par l'ébullition, la triéthylamine se dégageant. Les cristaux sont également solubles dans l'alcool, mais presque insolubles dans l'éther.

La purification des cristaux n'entraîne aucune difficulté; il est, en effet, suffisant de les dissoudre dans l'eau froide, et d'abandonner la dissolution à l'évaporation spontanée. Il se dépose alors de beaux cristaux blancs, bien définis, d'un volume considérable, que l'on peut facilement séparer, par des moyens mécaniques, d'une petite quantité d'un composé ioduré rougeâtre, qui se forme quelquefois par l'action de l'air. Cette dernière substance se forme en quantité beaucoup plus grande à des températures plus élevées; il est donc convenable d'éviter l'emploi de l'eau bouillante dans la purification.

Les cristaux sont anhydres; exposés à la température de l'eau bouillante, ils ne présentent aucun changement de poids. Soumis à l'analyse, ils donnent les résultats suivants :

I. $0^{gr},4385$ de substance ont donné 0,6015 d'acide carbonique et 0,3040 d'eau.

II. $0^{gr},5538$ de substance ont donné 0,5050 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},5205$ de substance ont donné 0,4752 d'iodure d'argent.

IV. $0^{gr},5000$ de substance ont donné 0,4552 d'iodure d'argent.

Ces nombres conduisent, en centièmes, à la composition suivante :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	37,41	»	»	»
Hydrogène.....	7,71	»	»	»
Iode.....	»	49,29	49,35	49,21

La formule la plus simple qui puisse représenter ces résultats est

$$C^{16}H^{20}NI,$$

dont je joins, pour la comparaison, les valeurs théoriques aux nombres de l'expérience :

	Théorie.		Moyenne des expér.
16 éq. de carbone.	96,0	37,34	37,41
20 éq. d'hydrogène.....	20,0	7,78	7,71
1 éq. d'azote.....	14,0	5,45	»
1 éq. d'iode.	127,1	49,43	49,28
1 éq. du composé ioduré..	257,1	100,00	

D'où il semblerait que la formation des cristaux blancs dépend simplement d'une combinaison directe de triéthylamine avec l'iodure d'éthyle, car

$$\underbrace{C^{12}H^{15}N}_{\text{Triéthylamine.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}I}_{\text{Iodure d'éthyle.}} = \underbrace{C^{16}H^{20}NI}_{\text{Nouveau composé cristallisé.}}$$

Ce qui s'accorde avec cette formation, c'est le changement que le composé ioduré subit quand on le soumet à l'action de la chaleur. Chauffés rapidement, les cristaux fondent et sont décomposés, les produits étant de la triéthylamine et de l'iodure d'éthyle, qui forment deux couches dans le récipient, mais s'unissent rapidement pour former de nouveau le composé primitif. En effet, cette reformation a lieu à une distance considérable dans le col de la cornue; de sorte que, quand je commençai à connaître cette substance, je fus pour quelque temps sous l'impression que le composé ioduré pouvait se volatiliser sans décomposition.

J'avoue que je n'avais pas présumé la possibilité de l'existence d'un composé ayant la composition ci-dessus; cela semblait, à première vue, en opposition directe avec la vue théorique à laquelle nous avons eu souvent recours. Car, s'il était possible de décomposer le nouvel iodure par la po-

tasse, précisément comme les iodures précédents, obtenus respectivement par l'action du bromure ou de l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque, l'éthylamine et la diéthylamine, s'il était possible de séparer de cette substance une nouvelle base volatile analogue aux alcaloïdes éthylatés précédents, il n'y avait aucune raison pour que le procédé d'éthylation cessât au quatrième équivalent d'éthyle. Au contraire, il semblait alors plus que probable que les formations d'éthylamine, de diéthylamine et de triéthylamine, loin d'être dues à un remplacement successif des nombreux équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque, devaient plutôt être considérées comme des exemples spéciaux d'une tendance générale beaucoup plus grande du carbone et de l'hydrogène à s'accumuler dans les substances organiques.

L'empressement avec lequel je soumis cette question à l'expérience peut s'imaginer facilement. En ajoutant de la potasse à une dissolution du composé ioduré dans l'eau, le liquide se solidifia de suite en une masse cristallisée, que je pris d'abord pour la base existant dans l'iodure; l'analyse me montra cependant bientôt que la substance ainsi précipitée n'est rien que l'iodure lui-même, qui est moins soluble dans une dissolution alcaline que dans l'eau pure. En effet, l'analyse IV fut faite avec un échantillon qui a été ainsi traité par la potasse. L'iodure fut alors distillé avec une dissolution très-concentrée de potasse durant plusieurs heures; mais, pendant ce temps, il ne passa que de l'eau pure; la dissolution qui resta dans la cornue se solidifia, par le refroidissement, en cristaux de l'iodure non transformé. Quand la dissolution de l'iodure dans la potasse devint très-concentrée, elle se sépara en deux couches, une aqueuse et l'autre huileuse, qui flottait à la surface. Mais même alors aucune décomposition n'eut lieu, la couche huileuse se solidifiant, par le refroidissement, en une croûte cristallisée d'iodure nullement altéré. Ce fut seulement quand le liquide fut évaporé à sec qu'un changement se manifesta; mais alors

le changement ne fut pas dû davantage à l'action de la potasse qu'à l'influence de la chaleur, et ne différa en aucune façon de la décomposition que subissent les cristaux lorsqu'on les chauffe seuls.

La conduite du nouveau composé ioduré avec la potasse exclut tout à fait l'idée de le considérer comme un analogue des hydriodures d'éthylamine, de diéthylamine et de triéthylamine, qui tous sont facilement décomposés sous l'influence des alcalis.

Cependant, quoique l'iode ne puisse être éliminé des cristaux par les alcalis, on peut le séparer, avec la plus grande facilité, par les sels d'argent; en effet, le nitrate, le sulfate, l'oxyde d'argent, se comportent avec le composé ioduré exactement comme avec l'iodure de potassium ou de sodium. En ajoutant du nitrate d'argent à une dissolution de l'iodure, l'iodure d'argent se précipite de suite, et un nitrate reste dans la dissolution, laquelle, par l'évaporation, cristallise en aiguilles déliquescentes. Avec le sulfate d'argent, un changement parfaitement semblable a lieu, un sulfate analogue demeurant en dissolution. Pendant ces doubles décompositions, le liquide reste parfaitement neutre. Si l'on met en digestion la dissolution de l'iodure avec du protoxyde d'argent récemment précipité, la dissolution acquiert de suite une puissante réaction alcaline, l'iodure d'argent se formant; le même effet est produit par l'action de la baryte caustique sur le sulfate, le sulfate de baryte étant précipité. Ces réactions, envisagées collectivement, montrent une analogie frappante entre le nouvel iodure et les iodures métalliques, surtout ceux des métaux alcalins. En effet, le groupe moléculaire, combiné avec l'iode dans le composé à l'examen, se comporte comme le sodium ou le potassium; c'est un vrai métal organique sous tous ses rapports. Je propose pour ce métal, basé sur sa formation et sa composition, le nom de *tétréthylammonium* (τετρα), qui explique qu'il est formé de

l'union intime de l'azote avec 4 équivalents de l'hydrocarbure hypothétique nommé *éthyle*, et qu'il peut être considéré comme de l'ammonium dans lequel tout l'hydrogène est remplacé par une proportion équivalente de l'hydrocarbure ci-dessus.

Ammonium. Tétréthylammonium.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} N. \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} N = C^{16}H^{20}N.$$

Le nouveau composé cristallisé selon cette manière de voir doit être considéré comme de l'iodure de tétréthylammonium, et sa formation a lieu, en conséquence, par suite de la transformation des éléments, ce qui est parfaitement analogue à l'assertion des partisans de la théorie de l'ammonium, dans la formation de l'iodure d'ammonium par l'ammoniaque et l'acide hydriodique.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} N + HI = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} N \\ \end{matrix}\right\} I.$$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} N + C^4H^5I = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} N \\ \end{matrix}\right\} I.$$

Je ne veux pas entrer ici dans l'éloge de la théorie de l'ammonium; la question de savoir si cette manière de représenter la constitution des sels d'ammoniaque, correcte ou non, doit être laissée, pour le présent, hors de considération. La manière dont j'ai envisagé le nouveau composé, et que j'admets facilement devoir résister et tomber avec la théorie de l'ammonium, a le grand avantage d'assimiler fermement ces substances aux composés de la chimie minérale, ce qui en facilite essentiellement la nomenclature.

Je veux maintenant continuer à donner une esquisse des composés du tétréthylammonium, autant que cela est nécessaire, afin d'apporter une idée juste sur le caractère et les particularités de ce groupe de corps. Je réserve à un Mémoire spécial un récit détaillé des dérivés de ce groupe, Mémoire dans lequel je me propose surtout de donner une plus ample description de la diéthylamine et de la triéthylamine, qui furent seulement notées brièvement dans mon premier Mémoire.

Parmi les nombreuses substances dérivées du nouvel iodure, l'oxyde correspondant, le composé correspondant à l'oxyde d'ammonium, attira mon attention à un très-haut degré.

Oxyde de tétréthylammonium.

J'ai déjà établi succinctement comment on prépare cette substance; en décomposant l'iodure par un excès de sulfate d'argent, on obtient un sulfate dont l'acide sulfurique et l'excès d'argent peuvent être séparés par la baryte.

Ce fut, en effet, le premier procédé par lequel je séparai la base; il est cependant difficile d'obtenir, de cette façon, la dissolution exempte, soit d'acide sulfurique, soit de baryte : aussi n'employé-je plus jamais ce procédé quand j'eus trouvé qu'une digestion avec du protoxyde d'argent fraîchement précipité, produit de suite le même effet. L'oxyde est ajouté en petites proportions à la dissolution de l'iodure, qui est chauffé doucement; il est immédiatement converti en iodure d'argent jaunâtre, qui acquiert par l'agitation une couleur blanche, tant qu'il n'y a en dissolution aucun iodure non décomposé. La couleur jaune devient graduellement permanente, et la décomposition est complète dès qu'un excès d'oxyde non transformé devient visible par sa couleur.

En recueillant le précipité d'argent, il passe à la filtration un liquide clair et incolore qui contient, en dissolu-

tion, la base isolée. Il possède une réaction fortement alcaline, qui se manifeste elle-même, non-seulement dans sa conduite avec les couleurs végétales, mais aussi en ce qu'elle possède l'amertume piquante de la quinine; la dissolution fortement concentrée, non-seulement brûle la langue, mais agit sur l'épiderme, qu'elle détruit comme la potasse ou la soude caustique. En frottant une dissolution de l'oxyde entre les doigts, la sensation bien connue, produite par les alcalis fixes dans les mêmes circonstances, se manifeste, et l'on remarque, en outre, la même odeur particulière.

L'oxyde de tétréthylammonium saponifie les corps gras aussi facilement que la potasse. L'expérience fut faite avec le beurre de cacao, qui, après une ébullition d'une demi-heure avec le nouvel alcali, fut convertie en un beau savon mou, ayant l'apparence d'un savon de potasse ordinaire. Ce savon blanchit très-bien.

J'ai décrit l'analogie du nouveau corps avec la potasse dans beaucoup d'autres directions. Les chimistes se rappellent l'effet remarquable produit par l'ébullition avec la potasse sur certaines substances azotées. Ce fut par ce procédé que le Dr Fownes, qui découvrit cette réaction, convertit la furfuramide en l'alcaloïde isomérique, la furfurine. Je trouvai que, par l'ébullition avec l'oxyde de tétréthylammonium, ce changement moléculaire se produit aussi rapidement qu'avec la potasse.

Comme la potasse, il décompose l'éther oxalique en acide oxalique et en alcool, et dégage l'ammoniaque des sels ammoniacaux, même à froid. On peut le substituer à la potasse dans l'essai de sucre bien connu de Trommer. Les dissolutions de cuivre mélangées, soit avec du sucre de canne, soit avec du sucre de raisin, donnent, par une addition d'oxyde de tétréthylammonium, un précipité bleu clair d'hydrate de protoxyde, qui se redissout dans un excès de la base, en formant une dissolution bleue foncée, nuancée de vert; à l'ébullition, le sucre de canne en dissolution dépose un

précipité verdâtre qui n'est que lentement et toujours incomplétement converti en sous-oxyde de cuivre : en présence du sucre de raisin, la réduction a lieu instantanément par l'application de la chaleur.

Les réactions de la nouvelle base avec les oxydes métalliques assimilent, autant que possible, ce composé aux alcalis caustiques fixes. La Table suivante montre les réactions de ce corps :

Sels de baryte....	Précipité blanc d'hydrate de la base, insoluble dans un excès de l'oxyde.
Sels de strontiane..	Précipité blanc d'hydrate de la base, insoluble dans un excès de l'oxyde.
Sels de chaux.....	Précipité blanc d'hydrate de la base, insoluble dans un excès de l'oxyde.
Sels de magnésie..	Précipité blanc d'hydrate de la base, insoluble dans un excès de l'oxyde.
Sels d'alumine....	Précipité blanc gélatineux, soluble dans un excès de l'oxyde.
Sels de chrome...	Précipité verdâtre du sesquioxyde hydraté, insoluble dans un excès de l'oxyde.
Sels de nickel.....	Hydrate vert-pomme de protoxyde, insoluble dans un excès.
Sels de cobalt.....	Hydrate rose de protoxyde, insoluble dans un excès.
Sels de manganèse.	Précipité blanchâtre du protoxyde hydraté, insoluble dans un excès.
Sels de fer :	
Protoxyde.	Précipité vert de protoxyde hydraté, insoluble dans un excès.
Sesquioxyde.....	Précipité brun de sesquioxyde hydraté, insoluble dans un excès.
Sels de zinc.....	Hydrate blanc de protoxyde, soluble dans un excès.

Sels de plomb....	Hydrate blanc de protoxyde, soluble dans un excès.
Sels d'argent.....	Précipité brun, insoluble dans un excès.
Sels de mercure :	
Sous-oxyde.....	Sous-oxyde noir, insoluble dans un excès.
Protoxyde.....	Précipité rouge, probablement d'un double sel, devenant protoxyde jaune par l'addition d'un excès.
Sels de cuivre.....	Protoxyde bleu hydraté, insoluble dans un excès, devenant noir par l'ébullition.
Sels de cadmium .	Hydrate blanc de protoxyde, insoluble dans un excès.
Sels de bismuth...	Sesquioxyde hydraté, insoluble dans un excès.
Sels d'antimoine :	
Sesquioxyde.....	Sesquioxyde blanc hydraté, soluble dans un excès.
Sels d'étain :	
Protoxyde.....	Protoxyde hydraté blanc, soluble dans un excès.
Bioxyde.....	Bioxyde hydraté blanc, soluble dans un excès.
Sels d'or.....	Précipité jaune, du composé double.
Sels de platine....	Précipité jaune, du composé double.

Il est évident que les sels métalliques, à l'exception de ceux de chrome, dont l'oxyde ne se redissout pas dans un excès de la base, présentent les mêmes réactions avec la potasse et l'oxyde de tétréthylammonium.

Quoique je n'espérais pas obtenir de grands résultats de l'expérience, j'ai soumis la nouvelle base à l'action du courant galvanique, la pile étant disposée comme dans l'expérience primitive de Berzelius, sur la formation de l'amalgame d'ammonium.

On n'observa cependant aucun phénomène autre que la décomposition de l'eau. Cette décomposition parut certainement être facilitée, surtout si la base était employée à l'état

de sulfate. L'amalgame de potassium ne produit pas non plus le moindre effet sur l'oxyde de tétréthylammonium.

Je dois mentionner encore une réaction particulière, quelque peu singulière à première vue, qui a lieu en ajoutant de l'oxyde concentré à des dissolutions alcalines d'iodure de potassium, l'iodure cristallisé de tétréthylammonium est de suite précipité. Il est presque inutile de remarquer que ce phénomène est dû à l'instabilité de l'iodure dans les dissolutions alcalines, et non à la nouvelle base possédant une plus grande affinité pour l'iode que le potassium, dont l'oxyde se trouve ainsi libre.

Une dissolution modérément concentrée d'oxyde de tétréthylammonium peut être portée à l'ébullition sans subir d'altération ; ce n'est seulement que dans un état d'évaporation très-avancée qu'a lieu graduellement la décomposition : le changement a lieu, même au bain-marie, dès que la base est presque à sec. En évaporant cependant sous la cloche de la machine pneumatique, en présence de l'acide sulfurique et de la chaux, on peut obtenir la base à l'état sec. J'ai essayé d'obtenir de cette manière une condition favorable à l'analyse, mais tous mes efforts ont été jusqu'ici infructueux. Quand on place dans le vide une dissolution concentrée d'oxyde, il se dépose, au bout de quelques jours, de longues aiguilles ayant la finesse d'un cheveu, qui sont cependant extrêmement déliquescentes et attirent avec avidité l'acide carbonique. A l'un et l'autre égard, elles sont à peine inférieures à la potasse. Ces cristaux restant longtemps dans *le vide*, ils disparaissent de nouveau, et tout le liquide se dessèche et forme une masse à moitié solide, qui tombe rapidement aussi en déliquescence, et se carbonate au contact de l'air. Comme il n'y avait pas la plus petite chance d'obtenir cette substance dans un tube à combustion, j'essayai de déterminer sa composition en décomposant une quantité connue de l'iodure par du protoxyde d'argent, évaporant dans *le vide*,

dans une capsule de verre qui, retirée de dessous la machine pneumatique, pouvait être couverte d'un verre plat, et déterminant le poids de la masse solide qui restait alors. Ces expériences ne m'ont cependant conduit à aucun résultat décisif. Bientôt après la formation des cristaux, le liquide se recouvre d'une pellicule mince qui retarde tellement l'évaporation, que, même après une exposition d'une quinzaine de jours, la masse continue à perdre de son poids; mais au bout de ce temps, l'air fut soigneusement chassé; la base a été en partie convertie en carbonate. Quelques expériences semblables, faites dans la série amyle, que je décrirai dans une autre partie de ce Mémoire, ont été tentées avec plus de succès. De ces expériences on peut conclure, par analogie, que le résidu obtenu par l'évaporation d'une dissolution d'oxyde de tétréthylammonium est l'hydrate

$$\left.\begin{matrix} C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \end{matrix}\right\} NO,\,HO,$$

correspondant à l'hydrate de potasse. Les cristaux chevelus contiennent évidemment, en plus, plusieurs équivalents d'eau de cristallisation; il est possible qu'ils soient analogues à l'hydrate de potasse cristallisé bien connu,

$$KO,\,HO + 4\,Aq,$$

qui se forme à de basses températures.

Nous avons établi ci-dessus que le résidu de l'évaporation d'une dissolution d'oxyde de tétréthylammonium est décomposé, même à la température de l'eau bouillante. Pendant cette transformation, il se dégage une forte odeur ammoniacale, la substance se boursoufle fortement et se volatilise par degrés; si l'on applique ce procédé dans un appareil convenable, on trouve que la base abandonne, dans ces circonstances, trois produits de décomposition, qui sont de

l'eau, une huile sensiblement alcaline, plutôt soluble dans l'eau, et un gaz inflammable incolore. La base huileuse a toutes les propriétés de la triéthylamine; elle fut reconnue surtout à l'analyse de son sel de platine caractéristique.

$0^{gr},2257$ de sel de platine ont donné par la combustion 0,0725 de platine.

	Calculé.	Trouvé.
Platine.....	32,12	32,12

Le gaz inflammable dégagé était du gaz oléfiant pur; il fut parfaitement absorbé par l'eau de brome, ce qui prouve l'absence d'hydrocarbures étrangers à la famille $C^n H^n$, et le liquide huileux formé avait toutes les propriétés de la liqueur des Hollandais. Il se solidifia tout à fait en une masse cristallisée quand il fut exposé à un mélange réfrigérant; conduite qui distingue facilement le composé de gaz oléfiant des composés de propylène, butylène et amylène. D'où il résulte que la métamorphose de l'oxyde de tétréthylammonium, sous l'influence de la chaleur, est représentée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} NO, HO = 2\,HO + \left\{\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} N + C^4 H^4.$$

Ce changement est intéressant, non-seulement comme une corroboration additionnelle de la formule de la base, mais aussi comme présentant une source nouvelle d'où l'on peut obtenir la triéthylamine dans un état parfait de pureté; car, comme je le montrerai maintenant, on peut aussi préparer l'oxyde de mélanges très-impurs des bases éthyles les plus inférieures, et même directement de l'ammoniaque.

Ceci mérite trop d'être noté comme un nouvel exemple du manque d'analogie entre l'iodure et l'oxyde d'éthyle (éther); fait qui fut démontré, il y a déjà longtemps, par MM. Laurent et Gerhardt, et plus indubitablement encore par les recherches récentes du Dr Williamson. Si la dé-

composition, par la chaleur, de l'oxyde de tétréthylammonium était parfaitement semblable à celle de l'iodure, on s'attendrait à voir la première se séparer en triéthylamine et en oxyde d'éthyle (éther) :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} NI = \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} N + C^4H^5I.$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} NO = \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} N + C^4H^5O.$$

Mais, comme je l'ai établi ci-dessus, cette décomposition donne, au lieu d'éther, de l'eau et du gaz oléfiant.

J'ai préparé plusieurs sels de tétréthylammonium. Le sulfate, le nitrate, le phosphate, le carbonate, l'hydrochlorate et l'hydrobromate, tous cristallisent; mais ces sels sont extrêmement solubles, et, à l'exception du carbonate, déliquescents, et ne se prêtent que peu à l'analyse. On peut les obtenir soit en saturant directement l'oxyde par les acides respectifs, ou par double décomposition. Le phosphate se prépare convenablement en chauffant doucement une dissolution d'iodure avec un excès de phosphate d'argent; alors, selon la proportion du sel d'argent employé, on obtient, soit le phosphate ordinaire, soit le pyrophosphate. Le phosphate ainsi obtenu est fortement alcalin, comme le sel de soude tribasique.

Le tétréthylammonium forme un grand nombre de beaux sels doubles, dont j'ai examiné quelques-uns.

Sel de platine.

En ajoutant une dissolution de bichlorure de platine au chlorure, il apparaît de suite un précipité jaune-orangé, qui, à tous égards, ressemble au composé de potassium ou d'ammonium correspondant.

Comme le dernier, il est légèrement soluble dans l'eau, et moins dans l'alcool et dans l'éther. Comme le dernier, il peut cristalliser en beaux octaèdres. Le sel fut fréquemment préparé. Les échantillons employés pour les analyses nos I, II et III furent précipités du chlorure pur, obtenu en saturant l'oxyde par l'acide chlorhydrique, les échantillons nos IV et V, simplement en enlevant l'iode de l'iodure par le nitrate d'argent, acidifiant avec l'acide chlorhydrique, et ajoutant du bichlorure de platine au mélange de nitrate et de chlorure ainsi obtenu. La dernière circonstance peut avoir occasionné les différences légères qu'on observera dans les nombres ci-dessous.

I. $0^{gr},3837$ de sel de platine ont donné 0,4065 d'acide carbonique et 0,2100 d'eau.

II. $0^{gr},3586$ de sel de platine ont donné 0,1056 de platine.

III. $0^{gr},2784$ de sel de platine ont donné 0,0816 de platine.

IV. $0^{gr},5228$ de sel de platine ont donné 0,1526 de platine.

V. $0^{gr},6782$ de sel de platine ont donné 0,1977 de platine.

	Composition en centièmes.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone.....	28,89	»	»	»	»
Hydrogène...	6,08	»	»	»	»
Platine.....	»	29,48	29,35	29,19	29,16

La formule

$$C^{16}H^{20}NCl,PtCl^2 = \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} NCl,PtCl^2$$

exige les nombres suivants, que je compare aux nombres donnés par l'expérience :

	Théorie		Moyenne de l'expérience.
16 éq. de carbone.....	96,00	28,63	28,89
20 éq. d'hydrogène....	20,00	5,95	6,08
1 éq. d'azote.....	14,00	4,20	»
3 éq. de chlore.....	106,50	31,78	»
1 éq. de platine.....	98,68	29,44	29,27
1 éq. de sel de platine.	335,18	100,00	

Il se produit en mélangeant la dissolution des deux chlorures; il apparaît alors un précipité jaune-citron, lequel n'est que légèrement soluble dans l'eau froide ou l'acide chlorhydrique. Avant l'analyse, il fut recristallisé de l'eau bouillante. Je fus satisfait de la détermination du métal dans ce composé.

I. $0^{gr},2555$ de sel d'or ont donné 0,1075 d'or.

II. $0^{gr},4344$ de sel d'or ont donné 0,1822 d'or.

La formule

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} N Cl, Au Cl^3$$

exige les nombres suivants :

	Théorie.		Moy. de l'expér.
1 éq. de chlorure de tétréthylammonium.....	165,50	35,32	»
3 éq. de chlore.....	106,50	22,72	»
1 éq. d'or.....	196,66	41,96	42,00
1 éq. de sel d'or.....	468,66	100,00	

Sels de mercure.

A. *Composé chloruré.* — En ajoutant un excès de protochlorure de mercure à une dissolution presque neutre du chlorure, il se forme un beau précipité blanc cristallin, qui est soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, surtout à l'ébullition. Il se dépose de la dissolution bouillante, par le refroidissement, en lames ayant l'aspect de la graisse. L'analyse se rapporte à deux préparations différentes, le même échantillon étant employé pour les analyses nos I et II. Le mercure fut déterminé comme protosulfure.

I. $0^{gr},4595$ de substance ont donné 0,3147 de protosulfure de mercure.

II. $0^{gr},3960$ de substance ont donné 0,4020 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},5530$ de substance ont donné 0,5580 de chlorure d'argent.

	Pour 100.		
	I.	II.	III.
Mercure.....	59,01	»	»
Chlore.....	»	25,11	25,00

La seule expression qui puisse représenter ces nombres est la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4\,H^5 \\ C^4\,H^4 \\ C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \end{matrix}\right\} N\,Cl,\,5\,Hg\,Cl,$$

qui exige les nombres suivants :

	Théorie.		Moyenne de l'expérience.
1 éq. de tétréthylammonium.	130	15,49	»
6 éq. de chlore..... ...	213	25,20	25,05
5 éq. de mercure.....	500	59,31	59,01
1 éq. de sel de mercure....	843	100,00	

Cette composition particulière s'explique si l'on se rappelle la propriété qu'a le chlorure de mercure de se joindre à d'autres composés en proportions diverses; elle me conduisit à préparer un composé ioduré analogue qui, par l'analyse, se trouve avoir une formule correspondante.

B. *Composé ioduré.* — Cette substance fut préparée de deux manières différentes. Le protoiodure de mercure, quand on le fait bouillir avec une dissolution de tétréthylammonium, perd de suite sa couleur rouge, et est converti en un composé jaune qui fond et se rassemble au fond du vase en une couche transparente. Par le refroidissement, elle se solidifie en une masse cassante, ayant une cassure cristalline. La même substance s'obtient quand on ajoute un grand excès de protochlorure de mercure à une dissolution d'iodure

de tétréthylammonium. Un précipité cristallin blanchâtre se forme, qui consiste en un mélange du sel double déjà mentionné, avec une grande quantité du composé chloruré correspondant (1). Par l'ébullition avec l'eau, le dernier est enlevé, le premier restant (n° II).

I. $0^{gr},7305$ de sel ont donné 0,7402 d'iodure d'argent.

II. $0^{gr},8258$ de sel ont donné 0,8270 d'iodure d'argent.

	Composit. en centièmes.	
	I.	II.
Iode.....	54,34	53,99

La formule

$$\left.\begin{matrix} C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \end{matrix}\right\} NI,\ 5\,Hg\,I$$

exige les nombres suivants :

	Théorie.		Moyenne de l'expér.
1 éq. de tétréthylammonium.	130,00	9,37	»
6 éq. d'iode	758,16	54,61	53,76
5 éq. de mercure.....	500,00	36,02	»
1 éq. de sel de mercure....	1388,16	100,00	

Le nouvel oxyde forme quelques autres doubles composés; mais, comme leur analyse aurait à peine éclairé le sujet, j'ai omis de les étudier en détail.

L'action des nombreux agents chimiques sur les composés de tétréthylammonium donne lieu à une série de substances très-remarquables. Le chlore, le brome et l'iode convertissent la base en produits de substitution, dans lesquels le caractère fondamental de l'atome primitif a disparu; le

(1) Six équivalents d'iodure de tétréthylammonium et 30 équivalents de protochlorure de mercure, renferment les éléments de 1 équivalent de l'iodure du sel double de mercure et de 5 équivalents du chlorure du composé de mercure.

composé bromuré se distingue de ceux-ci par son apparence splendide, cristallisant comme il le fait dans l'alcool en de magnifiques aiguilles longues, jaune-orangé. Le composé ioduré est très-beau; il se forme soit par l'addition d'une dissolution d'iode à la base, ou en évaporant une dissolution d'iodure exposée à l'action de l'air. En effet, il est difficile d'éviter la formation de cette substance en faisant recristalliser l'iodure de tétréthylammonium. L'acide cyanique abandonne avec la base un composé cristallisé, une sorte d'urée qui est remarquable par sa composition, tellement qu'on peut le considérer comme de l'urée ordinaire dans lequel les 4 équivalents d'hydrogène sont remplacés par l'éthyle. J'espère communiquer bientôt un compte rendu complet de ces quelques substances.

L'esquisse précédente, toute incomplète qu'elle est, montre suffisamment les traits principaux de la nouvelle classe de substances, dont le tétréthylammonium et ses composés sont les prototypes. Il est de suite évident qu'il y a une différence marquée entre ces derniers et les bases que j'ai décrites dans mon précédent Mémoire. Indépendamment de la non-volatilité du nouvel oxyde basique qui forme en elle-même une ligne de démarcation, il y a beaucoup d'autres propriétés non moins distinctives qui attirent notre attention. Le remplacement consécutif de plusieurs équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque conduit à un changement graduel dans les propriétés de l'atome primitif; l'éthylamine est presque aussi soluble dans l'eau que l'ammoniaque elle-même; dans la diéthylamine, cette propriété est moins marquée, et enfin la triéthylamine est encore moins soluble. Mais un autre équivalent de l'éthyle étant ajouté, la substance change tout à fait de propriété; elle devient soluble dans l'eau en toutes proportions, si soluble, en effet, qu'on peut à peine l'obtenir à l'état sec. Un déplacement tout à fait analogue, quoique opposé, se remarque dans les sels de platine à bases variées; ici nous

trouvons que la solubilité des sels augmente avec le degré d'éthylation, le sel de triéthylamine étant extrêmement soluble, tandis que, subitement, le composé de tétréthylammonium ne devient pas plus soluble que le composé d'ammonium lui-même. Il est évident que l'éthylamine, la diéthylamine et la triéthylamine sont des composés d'ammoniaque; la base tétréthylatée est un composé d'oxyde d'ammonium.

Il restait maintenant à soumettre encore la nouvelle base à l'action de l'iodure d'éthyle. Une expérience faite sur une petite échelle montra que les deux composés ne manquent pas d'agir promptement l'un sur l'autre. Le mélange, après une heure d'ébullition dans un tube fermé, se solidifia en une belle masse cristallisée. Afin d'obtenir une notion précise de cette réaction, je répétai cette expérience sur une plus grande échelle. Deux onces d'iodure de tétréthylammonium furent saturées par du protoxyde d'argent, et soumises alors à l'action d'environ une demi-livre d'iodure d'éthyle. Le mélange fut enfermé bouillant dans un flacon en verre muni d'un long tube, dans lequel les substances volatiles furent condensées et retombèrent au siége de la réaction. Pendant tout le temps de l'opération, il ne se dégagea pas une seule trace de gaz permanent. Après une ébullition d'un jour, la dissolution était devenue neutre, et déposa par le refroidissement de magnifiques cristaux d'iodure de tétréthylammonium qui furent reconnus par l'analyse. En effet, pour les déterminations n° III et V, mentionnées à l'analyse du composé de platine, les sels avaient été préparés avec la base obtenue de cette façon. En soumettant l'eau mère des cristaux à la distillation, de telle sorte que les produits les plus volatils fussent rassemblés, on obtint une quantité considérable d'alcool parfaitement pur, qui fut reconnu par un examen minutieux de toutes ses propriétés. L'action de l'iodure d'éthyle sur l'oxyde de tétréthylammonium est, par conséquent, représentée par

l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} NO, HO + C^4H^5I = C^4H^5O, HO + \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} NI.$$

J'ai trouvé depuis que les oxydes métalliques, tels que le protoxyde d'argent, en présence de l'eau, exercent tous la même action sur l'iodure d'éthyle; dans ce cas, un iodure métallique se forme, l'alcool étant reproduit.

L'expérience déjà décrite montre que, comme on pouvait s'y attendre, l'éthylation ne peut être amenée *ad infinitum*, et que l'oxyde de tétréthylammonium est le terme le plus élevé que l'on puisse atteindre dans la série éthyle. La dernière substance continue à agir sur l'iodure d'éthyle, mais le changement affecte seulement l'iodure d'éthyle, tandis que la base n'est pas plus longtemps altérée.

Les recherches précédentes sont, en elles-mêmes, suffisantes pour établir le point de théorie qui est en question ici; cependant j'espérais obtenir une base plus large pour élever les conclusions générales en rassemblant quelques faits additionnels. La répétition dans la série méthyle ou amyle d'une expérience déjà faite dans la série éthyle, ressemble, il est vrai, au travail d'un dessin en bleu ou en vert qui a été préalablement tracé en rouge. Néanmoins, indépendamment de l'élaboration plus longue de la théorie des homologues, qui est encore désirée, de telles expériences amènent fréquemment à des observations nouvelles et inattendues, qui dédommagent souvent largement du trouble et de l'ennui de telles recherches. En conséquence, je fis les expériences qui me fournirent les résultats suivants.

Action de l'iodure de méthyle sur la triéthylamine.

Un mélange de triéthylamine et d'iodure de méthyle se solidifie, après quelque temps, en une masse cristallisée, même à la température ordinaire. Par l'ébullition, le chan-

gement a lieu instantanément. Le composé cristallisé ainsi obtenu peut être considéré comme l'iodure d'un métal organique contenant, unis avec l'azote, 1 équivalent de méthyle et 3 d'éthyle :

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} N + C^2 H^3 I = \left\{\begin{matrix} C^2 H^3 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} NI.$$

D'accord avec la nomenclature que j'ai proposée pour la substance précédente, ce composé peut être appelé *iodure de méthylotriéthylammonium*. Et c'est peut-être ici la place de réclamer de l'indulgence pour les *sesquipedalia verba* que j'emploie dans le courant de cet examen, et dont les pires sont, je le crains, encore à venir. Cependant l'usage de ces noms barbares a l'avantage de donner une idée de la composition des substances que l'on examine de la manière la plus courte et la plus frappante. En outre, aucun de ces noms ne doit rester dans la science; toutes ces substances, qui sont préparées seulement pour l'éclaircissement d'un principe, seront oubliées aussitôt qu'on aura atteint le but; elles ressemblent aux pavés, dont chacun est très-important quand nous marchons dans une rue, quoique aucun intérêt ne soit attaché aux blocs eux-mêmes, aussitôt que nous sommes arrivés au bout de la route.

L'iodure de méthylotriéthylammonium a toutes les propriétés que j'ai énumérées en parlant du composé précédent. Il est extrêmement soluble, et forme une dissolution tout à fait neutre et très-amère. En ajoutant de la potasse à cette dissolution, il se précipite un liquide huileux, pesant, qui se solidifie graduellement. C'est l'iodure non transformé qui, comme le composé de tétréthylammonium correspondant, est moins soluble dans les dissolutions alcalines que dans l'eau. L'iodure est facilement décomposé par le protoxyde d'argent, d'où l'on obtient l'oxyde en dissolution

caustique et extrêmement amère. *Dans le vide,* il se dessèche et donne un composé cristallisé analogue à l'oxyde de tétréthylammonium, dont les propriétés présentent les mêmes difficultés à l'analyse. J'ai fixé la composition de ce corps par l'analyse du beau précipité de platine, qui se forme en ajoutant du bichlorure à une dissolution de la base saturée par de l'acide chlorhydrique.

$0^{gr},3530$ de sel de platine ont donné 0,1075 de platine.

A la formule

$$C^{14}H^{18}NCl, PtCl^2 = \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} NCl, PtCl^2,$$

correspondent les nombres suivants :

	Théorie.		Expér.
1 éq. de méthylotriéthylammonium.	116,00	36,15	»
3 éq. de chlore.....	106,50	33,15	»
1 éq. de platine.....	98,68	30,70	30,48
1 éq. de sel de platine.....	321,18	100,00	

Je n'ai pas étudié cette substance très-minutieusement; elle forme des sels cristallisés avec les acides sulfurique, nitrique, oxalique et chlorhydrique.

Action de l'iodure d'amyle sur la triéthylamine.

L'expérience fut menée d'une manière parfaitement semblable, et les résultats obtenus sont parfaitement analogues. L'action n'est cependant en aucune façon aussi rapide que dans les cas précédents, les substances amyles étant invariablement beaucoup plus inertes que les termes correspondants dans les séries éthyle et méthyle. Afin de compléter l'opération, il est nécessaire de chauffer le mélange dans des tubes fermés pendant deux ou trois jours. L'iodure d'amylotriéthylammonium, car c'est le nouveau composé, forme des cristaux remarquablement beaux, qui présentent

l'éclat onctueux et le toucher particulier aux composés amyles. Il est extrêmement soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Les dissolutions ont le goût amer de la quinine. En ajoutant de la potasse ou du carbonate de potasse, l'iodure se sépare comme une huile, qui présente rapidement de brillantes aiguilles. Le sel, légèrement humide, fond, à 100 degrés centigrades, en un liquide huileux clair, qui devient solide par le refroidissement et une parfaite dessiccation, et acquiert graduellement une teinte jaune.

La détermination de l'iode donne le résultat suivant :

0gr,4210 d'iodure ont donné 0,3310 d'iodure d'argent.

La formule

$$C^{22}H^{26}NI = \left\{\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^{10} H^{11} \end{matrix}\right\} NI$$

exige les nombres suivants :

	Théorie.		Expérience.
1 éq. d'amylotriéthylammonium.	172,0	57,51	»
1 éq. d'iode.....	127,1	42,49	42,51
1 éq. du composé ioduré.....	299,1	100,00	

Bouillie avec du protoxyde d'argent, la base est mise en liberté et se dissout en formant un liquide alcalin d'un goût extrêmement amer. Les propriétés alcalines sont cependant moins marquées que dans les bases précédentes. En l'évaporant, l'oxyde d'amylotriéthylammonium reste à l'état sirupeux, que je n'ai jamais vu présentant de forme cristalline, peut-être parce que je ne lui ai pas laissé un temps suffisamment long pour se former. Évaporés sous la cloche de la machine pneumatique, le sulfate et l'oxalate de cette base laissent un résidu sirupeux ou gommeux, comme la base elle-même. Le nitrate cependant et le chlorhydrate forment de beaux cristaux : le premier, des aiguilles dures

et permanentes d'une saveur fraîche ; le second, des cristaux extrêmement déliquescents. La dissolution du chlorhydrate n'est pas précipitée par le bichlorure de platine s'il n'est très-concentré. Le sel une fois formé cependant est beaucoup moins soluble. D'une dissolution dans l'eau bouillante il se précipite des aiguilles jaune-orangé les plus belles, quelquefois d'un demi-pouce de long.

Par la combustion, $0^{gr},2620$ de sel de platine ont donné 0,0675 de platine.

Les nombres correspondant à la formule

$$C^{22}H^{26}NCl,PtCl^2 = \left\{\begin{matrix} C^4\ H^5 \\ C^4\ H^5 \\ C^4\ H^4 \\ C^{10}\ H^{11} \end{matrix}\right\} NCl,PtCl^2,$$

sont :

	Théorie.		Exper
1 éq. d'amylotriéthylammonium.	172,00	45,60	»
3 éq. de chlore.....	106,50	28,24	»
1 éq. de platine.....	98,68	26,16	25,76
1 éq. de sel de platine...	377,18	100,00	

La proportion du platine est rarement faible, comparée à la valeur théorique, fait qui, je le suppose, est dû à la recristallisation du sel. Dans plusieurs cas j'ai observé que les sels de platine de ces bases subissent une légère décomposition dans ces circonstances, ce qui n'est pas indiqué par l'apparence du sel recristallisé, mais qui est invariablement signalé par une diminution de la proportion du platine. Je ne connais pas encore ce mode de changement. Dans l'exemple précédent, je n'ai pas répété l'expérience, parce que le mode de formation, l'analyse de l'iodure, et surtout la décomposition de la base, excluent tous les doutes à l'égard de la formule du composé soumis à l'examen.

Le changement remarquable offert par l'oxyde de tétréthylammonium, quand on le soumet à l'action de la cha-

leur, me conduisit nécessairement à étudier la conduite de la base amylotriéthylatée dans des circonstances semblables. Cette étude semblait promettre quelques révélations ultérieures à l'égard de la constitution moléculaire de ce corps; mon espoir n'a pas été déçu. Il n'y avait pas de doute dans mon esprit que le procédé auquel je fais allusion, donnerait lieu à la formation d'une base nitrile. Cette question s'éleva : 1 équivalent d'éthyle ou bien 1 équivalent d'amyle se séparera-t-il dans cette décomposition ? Cette question a été résolue par l'expérience.

Action
de la chaleur sur l'oxyde d'amylotriéthylammonium.

L'oxyde d'amylotriéthylammonium, soumis à la distillation, commence à mousser aussitôt que la dissolution devient concentrée, après quoi la décomposition s'opère rapidement. Les produits de cette décomposition sont de l'eau, une substance huileuse et un gaz transparent inflammable. Le dernier, par la méthode que j'ai indiquée en parlant de la décomposition de l'oxyde de tétréthylammonium, fut reconnu pour du gaz oléfiant parfaitement pur, la composition du liquide huileux ne resta pas alors davantage douteuse. Il était évident que cette substance devait être une base nitrile contenant 2 équivalents d'éthyle et 1 équivalent d'amyle :

$$\left.\begin{matrix} C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \\ C^{10}\,H^{11} \end{matrix}\right\} NO,\,HO = 2\,HO + \left\{\begin{matrix} C^4\,H^5 \\ C^4\,H^5 \\ C^{10}\,H^{11} \end{matrix}\right\} N + C^2H^4.$$

L'expérience confirma entièrement cette manière de voir. La diéthylamylamine, car c'est le nom qui appartient au nouveau composé, a une odeur aromatique désagréable particulière et un goût quelque peu amer analogue; elle est plus légère que l'eau dans laquelle elle se dissout à peine, en lui donnant une réaction alcaline légère, mais

marquée. Elle se combine avec les acides moins rapidement que les bases qui occupent une position moins élevée dans le système. Les sels formés avec l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide oxalique et l'acide chlorhydrique cristallisent magnifiquement, mais sont déliquescents. La diéthylamine, séchée sur de l'hydrate de potasse rectifiée, présente un point d'ébullition parfaitement constant, qui est 154 degrés centigrades.

J'ai fixé la composition de cette base, comme d'ordinaire, par l'analyse du sel de platine. Ce composé s'obtient en concentrant un mélange du chlorhydrate avec du bichlorure de platine, il donne alors de magnifiques prismes jaune-orangé.

I. $0^{gr},3405$ de sel de platine ont donné 0,0955 de platine.

II. $0^{gr},3805$ de sel de platine ont donné 0,1065 de platine.

	Pour 100.	
	I.	II.
Platine.....	28,04	28,02

La formule

$$C^{18}H^{21}N, HCl, PtCl^2 = \left\{\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^{10} H^{11} \end{matrix}\right\} N, HCl, PtCl^2$$

exige :

	Théorie.		Expér.
1 éq. de chlorhydr. de diéthylamine.	179,50	51,40	»
2 éq. de chlore.....	71,00	20,34	»
1 éq. de platine.....	98,68	28,26	28,03
1 éq. de sel de platine.....	349,18	100,00	

La formule de la diéthylamylamine est en outre appuyée par le point d'ébullition. Ce composé diffère de la diéthylamine par

$$C^{18}H^{21}N - C^8H^{11}N = C^{10}H^{10} = 5C^2H^2.$$

J'ai dernièrement préparé la diéthylamine sur une plus

grande échelle, et j'ai trouvé pour son point d'ébullition 57 degrés centigrades; partant de ce nombre, le point d'ébullition de la diéthylamylamine serait $57 + (5 \times 19) = 152°$. Le point d'ébullition trouvé par l'expérience est 154 degrés.

Les expériences précédentes m'ayant montré que l'éthyle, comme cela eut lieu, abandonne sa place à l'amyle, cette idée naturelle se présenta d'elle-même à mon esprit : examiner les relations mutuelles de l'éthyle et du méthyle dans ces circonstances. Dans ce but je pouvais examiner l'action de la chaleur sur l'oxyde de méthylotriéthylammonium; cependant, comme j'avais quelques grammes de diéthylamylamine à ma disposition, je préferai méthylater ce composé et examiner le nouveau corps ainsi obtenu.

Action de l'iodure de méthyle sur la diéthylamylamine.

En ajoutant de l'iodure de méthyle à la diéthylamylamine, les phénomènes que j'ai décrits il y a quelque temps se sont encore répétés. Cependant, dans ce cas, l'action est si violente, qu'on doit ajouter l'iodure graduellement; car, en mélangeant subitement, le liquide est projeté hors du vase avec une explosion : tenant compte du point d'ébullition peu élevé du composé de méthyle, il est utile de faire le mélange dans une cornue tubulée munie d'un récipient.

Le mélange se modifie, par le refroidissement, en une masse cristallisée très-dure, composée du nouvel iodure pour lequel, d'accord avec la nomenclature que j'ai adoptée, je propose le nom méthylodiéthylamylammonium :

$$\left.\begin{matrix} C^4\ H^5 \\ C^4\ H^5 \\ C^{10}\ H^{11} \end{matrix}\right\} N + C^2\ H^3\ I = \left\{\begin{matrix} C^2\ H^3 \\ C^4\ H^5 \\ C^4\ H^5 \\ C^{10}\ H^{11} \end{matrix}\right\} NI.$$

Le nouvel iodure, comme les précédents analogues, est extrêmement soluble dans l'eau, en formant une dissolution très-amère, d'où il est reprécipité par la potasse en globules huileux, qui se solidifient de nouveau, mais lentement.

Mis en digestion avec du protoxyde d'argent, l'iodure abandonne l'oxyde sous forme d'une dissolution fortement alcaline qui forme des sels cristallisés avec l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate de méthylodiéthylamylammonium donne, avec le bichlorure de platine, un beau sel par l'analyse duquel on établit la composition de la substance.

$0^{gr},2015$ de sel de platine ont donné 0,0550 de platine.

Les nombres correspondant à la formule

$$C^{30}H^{24}NCl,PtCl^2 = \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} NCl,PtCl^2,$$

sont ceux qui suivent :

	Théorie.		Expér.
1 éq. de méthylodiéthylamylammon.	158,00	43,50	»
3 éq. de chlore.....	106,50	29,33	»
1 éq. de platine.....	98,68	27,17	27,29
1 éq. de sel de platine.....	363,18	100,00	

Action de la chaleur

sur l'oxyde de méthylodiéthylamylammonium.

Soumis à la distillation, ce corps est décomposé comme les substances analogues, le produit étant de l'eau, du gaz oléfiant pur, qui fut reconnu comme précédemment, et une base nitrile très-remarquable, contenant les trois différents radicaux alcooliques, une ammoniaque, en effet, dans laquelle le premier équivalent d'hydrogène est remplacé par du méthyle, le deuxième par de l'éthyle, le troisième par de l'amyle, et qui reçut le nom de méthyléthylamylamine :

$$\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} NO,HO = 2HO + \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} N + C^4H^4.$$

Cette réaction montre que l'éthyle cède souvent sa place au méthyle, fait qui n'avait pu être prévu à l'avance par analogie, le méthyle occupant une position inférieure à l'éthyle dans le système.

La conduite ci-dessus est surtout remarquable, considérée sous un autre point de vue. L'élimination du méthyle dans le cas que nous examinons donnerait lieu à la formation du méthylène C^2H^2 (1), substance dont l'existence est encore très-problématique.

La méthyléthylamylamine est une huile transparente, d'une odeur suave et d'un goût analogue. L'une et l'autre de ces propriétés sont beaucoup plus marquées que celles de la diéthylamylamine à laquelle elle ressemble à beaucoup d'égards. Elle est quelque peu plus soluble dans l'eau que la dernière, et a un caractère alcalin plus décidé. Desséchée sur la potasse et rectifiée, la nouvelle base bout constamment à 135 degrés. D'où son point d'ébullition est $154 - 135 = 19°$ plus bas que celui de la diéthylamylamine, différence qui s'accorde parfaitement avec la règle d'H. Kopp.

La méthyléthylamylamine ne se dissout que lentement dans les acides, en formant des sels qui ressemblent à ceux des bases diéthylamylatées. Le chlorhydrate donne, avec le bichlorure de platine, un beau sel double qui est extrêmement soluble dans l'eau. Il se précipite ordinairement en mélangeant les dissolutions extrêmement concentrées, ou en évaporant le mélange, en des globules huileux d'une teinte jaune-orange foncée, qui se solidifie graduellement en de magnifiques aiguilles.

---

(1) Dans le Mémoire sur le méthylalcool, MM. Dumas et Peligot (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome VIII, page 5) établissent que le méthylène se forme en faisant passer de la vapeur de chlorure de méthyle à travers un tube chauffé au rouge. Le gaz obtenu par ce procédé n'offre cependant pas très-exactement la composition $C^n H^n$, et aucune expérience pour la détermination de la valeur de n n'a été enregistrée.

A l'analyse,

0gr,4155 de sel de platine ont donné 0,1212 de platine.

La formule

$$C^{16}H^{19}N, HCl, PtCl^2 = \left\{\begin{matrix} C^2\ H^3 \\ C^4\ H^5 \\ C^{10}\ H^{11} \end{matrix}\right\} N, HCl, PtCl$$

exige :

	Théorie.		Expér.
1 éq. de chlorhydrate de méthyléthylamylamine.....	165,50	49,38	»
2 éq. de chlore.....	71,00	21,18	»
1 éq. de platine.....	98,60	29,44	29,36
1 éq. de sel de platine..... ..	335,18	100,00	

Dans les expériences précédentes, les radicaux des alcools $C^nH^{(n+2)}O^2$ ont été employés exclusivement comme matériaux de substitution.

Cependant, comme on pouvait s'y attendre, les bases nitriles contenant un radical qui n'est pas homologue, mais seulement analogue aux deux autres, présentent exactement la même conduite lorsqu'on les soumet à l'action de l'iodure de méthyle, d'éthyle ou d'amyle.

Afin d'établir ce point, je suis encore revenu une fois à la série aniline.

Action de l'iodure d'éthyle sur la diéthylaniline.

Dans mon premier Mémoire (1), j'ai noté quelques expériences sur l'action du bromure d'éthyle sur la diéthylaniline. Les résultats, inintelligibles pour moi à cette époque, sont maintenant parfaitement clairs. J'ai depuis répété ces réactions, substituant l'iodure au bromure à cause de son action plus prompte. La diéthylaniline est parfaitement soluble dans l'iodure d'éthyle; en exposant le mélange, renfermé dans des tubes, à la température de l'eau bouillante, la colonne du liquide se sépare peu à peu en deux couches, l'inférieure augmentant de volume avec la durée de l'opé-

(1) *Transactions philosophiques*, 1850, part. I, page 107.

ration et se solidifiant par le refroidissement en une masse cristallisée à demi solide. La réaction est terminée quand, après une ébullition d'une demi-journée, le volume de la couche inférieure, qui est le nouvel iodure à l'état fondu, cesse d'augmenter.

Le mélange est ensuite distillé avec de l'eau afin de séparer l'excès soit de diéthylaniline, soit d'iodure d'éthyle; on obtient alors une dissolution fortement acide d'iodure de phénylotriéthylammonium, qui contient ordinairement une petite quantité d'hydriodate de diéthylaniline, autant qu'on peut en juger par le précipité huileux produit dans la dissolution par la potasse qu'une addition d'eau ne dissout pas.

Une digestion avec du protoxyde d'argent sépare les deux bases, dont une, la diéthylaniline, étant insoluble dans l'eau, reste mélangée avec l'oxyde et l'iodure d'argent, l'autre, l'oxyde de phénylotriéthylammonium, formant une dissolution fortement alcaline d'un goût excessivement amer. Après m'être assuré, par un traitement par l'éther, que la dissolution ne retient pas de trace de diéthylaniline, elle fut saturée par l'acide chlorhydrique et mélangée à du bichlorure de platine; de suite un précipité jaune pâle, amorphe selon les apparences, troubla la liqueur : ce précipité était à peine soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool et l'éther.

0^{gr},4055 de sel de platine ont donné 0,1045 de platine.

A la formule

$$C^{24}H^{20}NCl, PtCl^2 = \left\{\begin{matrix} C^4\ H^5 \\ C^4\ H^5 \\ C^4\ H^5 \\ C^{12}\ H^5 \end{matrix}\right\} NCl, PtCl^2$$

correspondent les nombres suivants :

	Théorie.		Expér.
1 éq. de phénylotriéthylammonium.	178,00	46,45	»
3 éq. de chlore.....	106,50	27,80	»
1 éq. de platine.....	98,68	25,75	25,77
1 éq. de sel de platine.....	383,18	100,00	

Je n'ai pas examiné davantage les composés de cette base, je me suis seulement assuré que le sulfate, le nitrate, l'oxalate et le chlorhydrate cristallisent, quoique avec difficulté.

Soumis à l'action de la chaleur, l'oxyde de phénylotriéthylammonium abandonne, comme on pouvait s'y attendre, de l'eau, du gaz oléfiant et de la diéthylophénylamine (diéthylaniline) :

$$\left.\begin{matrix} C^4\ H^5 \\ C^4\ H^5 \\ C^4\ H^5 \\ C^{12}\ H^5 \end{matrix}\right\} NO, HO = 2\,HO + \left\{\begin{matrix} C^4\ H^5 \\ C^4\ H^5 \\ C^{12}\ H^5 \end{matrix}\right\} N + C^4\ H^4.$$

Le gaz oléfiant fut reconnu par sa transformation dans le composé bromuré, la diéthylaniline par l'analyse du sel de platine caractéristique.

$0^{gr},2965$ de sel de platine ont donné 0,0820 de platine.

Ceci correspond à 27,65 pour 100 de platine.

La formule

$$C^{20}\,H^{15}\,N, H\,Cl, Pt\,Cl^2 = \left\{\begin{matrix} C^4\ H^5 \\ C^4\ H^5 \\ C^{12}\ H^5 \end{matrix}\right\} N, H\,Cl, Pt\,Cl^2$$

exige 27,78 pour 100 de platine.

Action de l'iodure de méthyle sur l'éthylamylaniline.

L'éthylamylaniline, que j'obtins précédemment (1) par l'action du bromure d'amyle sur l'éthylaniline, ou du bromure d'éthyle sur l'amylaniline, peut être obtenu avec la même facilité, ou avec une facilité plus grande encore, en exposant la dernière base à l'action de l'iodure d'éthyle. Soumise pendant trois ou quatre jours à l'action de l'iodure de méthyle à la température de l'eau bouillante, l'éthylaniline présente tous les phénomènes décrits dans le paragraphe précédent. La couche inférieure, qui se solidifie,

(1) *Transactions philosophiques*, 1850, part. I, page 117.

est un mélange d'hydriodate d'éthylamylaniline et d'iodure de méthyléthylamylophénylammonium. *Sit venia verbo!*

$$\left.\begin{matrix} C^4\ H^5 \\ C^{10}\ H^{11} \\ C^{12}\ H^5 \end{matrix}\right\} N + C^2 H^3 I = \left\{\begin{matrix} C^2\ H^3 \\ C^4\ H^5 \\ C^{10}\ H^{11} \\ C^{12}\ H^5 \end{matrix}\right\} NI.$$

L'oxyde correspondant s'obtient comme le précédent, c'est-à-dire en traitant la dissolution claire des deux composés iodurés, préalablement débarrassée, par l'ébullition, d'un excès d'iodure de méthyle, ou d'éthylaniline, par le protoxyde d'argent; alors l'éthylamylaniline non transformée et la base au long nom se séparent. La dernière demeurant en dissolution (et formant un liquide très-amer d'une réaction fortement alcaline), tandis que la première est insoluble, il n'y avait aucune difficulté d'obtenir un sel de platine pur qui pût servir à prouver la composition du composé en question. Ce sel est un précipité amorphe jaune pâle, très-légèrement soluble dans l'eau.

A l'analyse,

$0^{gr},4335$ de sel de platine ont donné $0,1045$ de platine.

Je rapproche la valeur en centièmes correspondant à ce résultat de la valeur théorique de la formule

$$C^{28} H^{24} N Cl, PtCl^2 = \left\{\begin{matrix} C^2\ H^3 \\ C^4\ H^5 \\ C^{10}\ H^{11} \\ C^{12}\ H^5 \end{matrix}\right\} N Cl, PtCl^2.$$

	Théorie.		Expér.
1 éq. de méthyléthylamylophényl-ammonium.....	206,00	50,01	»
3 éq. de chlore.....	106,50	26,00	»
1 éq. de platine.....	98,68	23,99	24,11
1 éq. de sel de platine.....	411,18	100,00	

Ce composé est certainement remarquable par la diversité de ses constituants, car il contient les radicaux de non moins de quatre alcools différents.

Quoiqu'on ne pût émettre aucun doute sur l'action de la chaleur sur l'oxyde que nous examinons, après le résultat de l'investigation précédente, je n'en ai pas moins établi par l'expérience que dans cette réaction le gaz oléfiant est éliminé, tandis qu'une nouvelle base nitrile, contenant du méthyle, de l'amyle et du phényle, est engendrée :

$$\left.\begin{matrix} C^2\ H^3 \\ C^4\ H^5 \\ C^{10}\ H^{11} \\ C^{12}\ H^5 \end{matrix}\right\} NO,\ HO = 2\,HO + \left\{\begin{matrix} C^2\ H^3 \\ C^{10}\ H^{11} \\ C^{12}\ H^5 \end{matrix}\right\} N + C^4\ H^4.$$

La méthylamylophénylamine est une huile d'une odeur semblable à celle de l'amylaniline; elle est presque insoluble dans l'eau; je n'ai pas préparé assez de ce composé pour en déterminer le point d'ébullition, qui dans tous les cas est très-élevé. Il forme un sel de platine cristallisé, dont l'analyse suffit pour établir sa composition :

$0^{gr},3795$ de sel de platine ont donné 0,0886 de platine.

La formule

$$C^{24}\ H^{13}\ N,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl^2 = \left\{\begin{matrix} C^2\ H^3 \\ C^{10}\ H^{11} \\ C^{12}\ H^5 \end{matrix}\right\} N,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl^2$$

exige les nombres suivants :

	Théorie.		Expér.
1 éq. de chlorhydrate de méthylamylaniline.....	213,50	55,72	»
2 éq. de chlore.....	71,00	18,53	»
1 éq. de platine.....	98,68	25,75	25,81
1 éq. de sel de platine.....	383,18	100,00	

Les paragraphes qui suivent maintenant sont destinés au compte rendu succinct de quelques bases appartenant aux séries méthyle et amyle.

Bases de la série méthyle.

Les expériences décrites sous ce titre furent primitivement entreprises par mon ami le capitaine Reynolds, que

malheureusement de nombreuses occupations ont empêché de continuer cette étude, de sorte que je suis obligé de prendre seul la responsabilité des faits émis ci-dessous.

Action de l'ammoniaque sur l'iodure de méthyle.

Si l'iodure de méthyle est traité par une dissolution aqueuse concentrée d'ammoniaque, le premier se dissout rapidement; l'accomplissement de la réaction est indiquée par la teinte jaune qu'acquiert le liquide. En ouvrant le tube dans lequel a eu lieu l'ébullition, le liquide se trouve être fortement acide, et ne contient pas moins de cinq iodures différents, savoir :

Iodure d'ammonium..... $\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ NI.

Iodure de méthylammonium... $\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$ NI.

Iodure de diméthylammonium.. $\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$ NI.

Iodure de triméthylammonium.. $\left\{\begin{matrix} H \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$ NI.

Iodure de tétraméthylammonium. $\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}$ NI.

Le premier et le dernier de ces cinq composés se forment en excès considérable. Du reste, j'ai seulement été capable d'établir la présence de l'iodure de méthylammonium par les nombres. Je n'ai encore aussi pu obtenir les deux autres en

quantité suffisante et de la pureté voulue. La dissolution de ce mélange dépose, par le refroidissement, de magnifiques aiguilles dures et d'une blancheur éblouissante, quelquefois d'un pouce de long, qui sont très-difficilement solubles dans l'eau froide, et peuvent être obtenues à l'état de pureté par un lavage à l'eau froide, puis par une recristallisation dans l'eau bouillante. Ces cristaux sont l'iodure de tétraméthylammonium, tous les autres sels restant dans l'eau mère, qui devient rapidement brune par l'exposition à l'air. La facilité avec laquelle l'ammoniaque agit sur l'iodure de méthyle, rend inutile d'exécuter l'opération à une température élevée. La réaction s'accomplit au bout de quelques jours, même à la température ordinaire, si l'on emploie une dissolution alcoolique, au bout de quelques heures il se développe une masse considérable de chaleur.

Iodure de tétraméthylammonium.

Cette substance possède les caractères communs du groupe : elle est soluble dans l'eau, mais beaucoup moins que le composé éthyle correspondant, en formant une dissolution parfaitement neutre, d'un goût extrêmement amer; elle est presque insoluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther : comme les composés éthylés, ce sel est beaucoup moins soluble dans la potasse que dans l'eau pure.

A l'analyse, on obtient les résultats suivants :

I. $0^{gr},4753$ d'iodure ont donné 0,5519 d'iodure d'argent.

II. $0^{gr},4256$ d'iodure ont donné 0,4973 d'iodure d'argent.

	Composit. en centièmes.	
	I.	II.
Iode.....	62,75	63,14

La formule

$$C^8 H^{12} NI = \left\{ \begin{matrix} C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \end{matrix} \right\} NI$$

exige les nombres suivants :

	Théorie.		Expér.
1 éq. de tétraméthylammonium.	74,0	36,75	»
1 éq. d'iode.....	127,1	63,25	62,94
1 éq. du composé ioduré.....	201,1	100,00	

L'action du protoxyde d'argent sur le composé ioduré est parfaitement analogue à celle exercée sur la substance éthyle. L'oxyde de tétraméthylammonium, ainsi mis en liberté, est doué de propriétés à peine moins marquées que la base éthyle. Évaporé sur de l'acide sulfurique dans *le vide*, il se dessèche également en une masse cristallisée, attirant l'humidité et l'acide carbonique avec la plus grande avidité; saturé par les acides, il abandonne des sels cristallisables. J'ai préparé le sulfate, l'oxalate, le nitrate et le chlorure; le nitrate surtout cristallise bien en de longues aiguilles brillantes.

Le chlorure donne, avec le bichlorure de platine, un magnifique sel double qui est moins insoluble que le sel correspondant dans la série éthyle; il cristallise en octaèdres parfaitement réguliers, d'une couleur orange foncée. Recristallisé dans l'eau bouillante, ce sel présente la particularité à laquelle j'ai déjà fait allusion (*voyez* page 135), d'abandonner une plus petite proportion de platine. L'analyse n° I fut faite avec le sel précipité, l'analyse n° II et l'analyse n° III, avec le sel recristallisé.

I. $0^{gr},2695$ de sel de platine ont donné 0,0950 de platine.
II. $0^{gr},1925$ de sel de platine ont donné 0,0670 de platine.
III. $0^{gr},3420$ de sel de platine ont donné 0,1190 de platine.

	Pour 100.		
	I.	II.	III.
Platine.....	35,21	34,86	34,79

nombres correspondant à la formule

$$C^8 H^{12} N Cl, Pt Cl^2 = \left\{ \begin{matrix} C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \end{matrix} \right\} N Cl, Pt Cl^2.$$

	Théorie.		Expér.
1 éq. de tétraméthylammonium.	74,00	26,50	»
3 éq. de chlore.....	106,50	38,15	»
1 éq. de platine.....	98,68	35,35	35,21
1 éq. de sel de platine.....	279,18	100,00	

Je fus excessivement désireux de soumettre cet oxyde à l'action de la chaleur, car ce procédé montra que la base méthyle suivait la conduite de son éthyle correspondant, et promettait de me donner le méthylène longtemps désiré C^2H^2. L'oxyde de tétraméthylammonium, chauffé violemment, boursoufle et se volatilise complétement; le produit de la distillation est un liquide extrêmement volatil et fortement alcalin : mais c'est étrange à dire, durant toute l'opération il ne se dégagea pas une trace de gaz. J'ai souvent répété l'expérience exactement avec le même résultat. Ici je me rencontre avec un nouveau mode de décomposition, et, à moins que je ne me sois bien mépris, avec une décomposition d'un caractère très-particulier. J'ai fait quelques expériences avec le liquide basique dégagé; mais, comme je ne suis pas encore arrivé à des résultats parfaitement définis, je m'abstiens d'entrer dans de plus grands détails.

L'eau mère de l'iodure de tétraméthylammonium, qui contient surtout de l'iodure d'ammonium, avec quelques petites portions d'oxydes intermédiaires, abandonne, par une distillation avec la potasse, toutes les bases correspondantes; cependant l'ammoniaque domine, dans le produit distillé, à un tel point, qu'on ne pourrait espérer d'arriver à effectuer la séparation. Ce fut seulement en précipitant le liquide par du bichlorure de platine et séparant le plus soluble des sels les moins solubles, que je réussis à obtenir l'évidence de la présence des bases intermédiaires; encore ai-je pu préparer seulement le sel méthylamine dans un état tolérable, sel dont je joins ici l'analyse.

$0^{gr},1415$ de sel de platine ont donné 0,0590 = 41,69 p. 100 de platine.

La formule

$$C^2H^5N, HCl, PtCl^2 = \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} N, HCl, PtCl^2$$

exige 41,61 pour 100 de platine.

Base de la série amyle.

Pendant que j'étais engagé dans la recherche des bases éthyles inférieures, MM. William et Alfred Bennett, qui, à cette époque, étudiaient dans le laboratoire du collége de chimie, entreprirent, à ma demande, l'examen des corps correspondants dans la série amyle. Empêchés de compléter leurs recherches par leur départ de Londres, ces messieurs ont laissé leurs résultats à ma disposition, résultats que j'ai vérifiés à tous égards, et que je joins à une série de mes propres expériences, surtout sur l'oxyde de tétramylammonium.

Amylamine.

L'ammoniaque n'agit que très-lentement sur l'iodure d'amyle, et le produit de la réaction contient, comme dans la série méthyle, non moins de cinq iodures; parmi ceux-ci, les iodures d'amylammonium et de diamylammonium y sont en plus petite quantité. La préparation de l'amylamine réussit beaucoup mieux selon le procédé de M. Wurtz, c'est-à-dire en substituant le cyanate d'amyle à l'action de l'hydrate de potasse.

Action du bromure d'amyle sur l'amylamine.

Diamylamine. — La formation de la diamylamine a lieu même à froid, quoique lentement. A la température de l'eau bouillante, un mélange d'amylamine et de bromure d'amyle est converti rapidement en une belle masse cris-

tallisée, blanche, d'hydrobromate de diamylamine, qui est purifiée et décomposée à la manière ordinaire. Purifiée, la diamylamine est une substance huileuse, claire, très-peu soluble dans l'eau, à laquelle elle communique, cependant, une réaction alcaline. Son odeur aromatique est particulière, non désagréable, et nous rappelle celle de l'amylamine; sa saveur est fraîche et piquante : elle bout à environ 170 degrés. Le défaut de pureté de la matière empêche de déterminer son point d'ébullition avec exactitude.

La diamylamine forme de très-beaux sels cristallisés avec les acides; ces sels sont tous volontiers insolubles dans l'eau. Le chlorhydrate est presque insoluble dans l'eau froide, mais peut recristalliser de l'eau bouillante. Cette dissolution abandonne, avec le bichlorure de platine, un sel double qui est plus soluble et se sépare souvent, dans le premier exemple, sous la forme de gouttes huileuses qui deviennent graduellement cristallisées.

Ce fut par l'analyse de ces deux sels que la composition de la diamylamine fut fixée.

$0^{gr},2545$ de chlorhydrate ont donné 0,1852 de chlorure d'argent.

La formule

$$C^{20}H^{23}N, HCl = \left\{ \begin{matrix} H \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix} \right\} N, HCl$$

exige les nombres suivants :

	Théorie.		Expér.
1 éq. de diamylamine.....	157,0	81,14	»
1 éq. d'acide chlorhydrique....	36,5	18,86	18,51
1 éq. de chlorhyd. de diamylamine	193,5	100,00	

Ces nombres montrent que le chlorhydrate employé n'était pas parfaitement pur; cependant les deux sels platiniques suivants ne laissent aucun doute à l'égard de la base que nous examinons.

I. $0^{gr},1634$ de sel de platine ont donné 0,0444 de platine.

II. $0^{gr},1805$ de sel de platine ont donné 0,0488 de platine.

	Pour 100.	
	I.	II.
Platine.	27,17	27,04

Les valeurs théoriques suivantes correspondent à la formule

$$C^{20}H^{23}N, HCl, PtCl^2 = \left\{\begin{matrix} H \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} N, HCl, PtCl^2.$$

	Théorie.		Expér.
1 éq. de chlorhydr. de diamylamine.	193,50	59,29	»
2 éq. de chlore..... ...	71,00	19,54	»
1 éq. de platine.....	98,68	27,17	27,10
1 éq. de sel de platine...	363,18	100,00	

Action du bromure d'amyle sur la diamylamine.

Triamylamine. — Cette base provient de la diamylamine de la même manière que celle-ci de l'amylamine. On l'obtient surtout, et de suite, à l'état de pureté, en exposant l'oxyde de tétramylammonium, que je décrirai prochainement, à une température élevée; préparée de l'une ou l'autre manière, cette substance ressemble, dans beaucoup de ses caractères physiques et chimiques, à la diamylamine : elle bout cependant à une température beaucoup plus élevée, c'est-à-dire à 257 degrés. Sa composition fut fixée, comme celle de la diamylamine, par l'analyse du chlorhydrate et du sel de platine : le premier étant un sel très-caractéristique qui se sépare de suite en des lames nacrées par l'addition d'acide chlorhydrique à la base, le dernier étant un sel visqueux qui se solidifie graduellement en une masse cristallisée.

$0^{gr},1022$ de chlorhydrate ont donné 0,0551 de chlorure d'argent.

La formule

$$C^{30}H^{33}N, HCl = \left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} N, HCl$$

exige les nombres suivants :

	Théorie.		Expér.
1 éq. de triamylamine.....	227,00	86,15	»
1 éq. d'acide chlorhydrique.....	36,50	13,85	13,73
1 éq. de chlorhyd. de triamylamine.	263,50	100,00	

Les déterminations suivantes du platine furent faites avec trois sels différents : les n^{os} I et II furent préparés avec de la triéthylamine obtenue par l'action du bromure d'amyle sur la diamylamine ; le sel n° III fut fait avec la base résultant de la décomposition de l'oxyde de tétramylammonium.

I. 0^{gr},3270 de sel de platine ont donné 0,0750 de platine.

II. 0^{gr},2182 de sel de platine ont donné 0,0550 de platine.

III. 0^{gr},3795 de sel de platine ont donné 0,0860 de platine.

	Pour 100.		
	I.	II.	III.
Platine.....	22,90	22,91	22,66

Les valeurs théoriques de la formule

$$C^{30}H^{33}N, HCl, PtCl^2 = \left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} N, HCl, PtCl^2,$$

sont celles qui suivent :

	Théorie.		Expér.
1 éq. de chlorhydr. de triamylamine.	263,50	60,82	»
2 éq. de chlore.....	71,00	16,40	»
1 éq. de platine.....	98,68	22,78	22,82
1 éq. de sel de platine.....	433,18	100,00	

Action de l'iodure d'amyle sur l'amylamine et sur l'ammoniaque.

Oxyde de tétramylammonium. — Un mélange de triamylamine et d'iodure d'amyle se solidifie, après deux ou trois jours d'ébullition, en une masse solide, quelque peu grasse, d'iodure de tétramylammonium. Un effet semblable est produit quand on fait bouillir un excès d'iodure d'amyle avec une dissolution concentrée d'ammoniaque. Cette réaction cependant n'a lieu que très-lentement; en effet, la diminution des affinités caractérisant les composés amyles en général ne fut, dans aucun de ces cas, plus marquée. Après une ébullition de deux ou trois jours, le volume de l'éther semblait dominer sensiblement; mais alors on remarqua un changement graduel, le composé amyle pesant, s'élevant et flottant sur la dissolution du nouvel iodure qui fut formé. Après une ébullition d'une quinzaine, la couche aqueuse commença à se solidifier, quand elle fut exposée au froid; mais, même en conservant le liquide à l'ébullition pendant trois semaines, on trouva, ouvrant le vase dans lequel eut lieu l'ébullition, que la réaction était loin d'être complète.

Le mélange demi-solide ainsi obtenu fut soumis à la distillation, d'abord seul afin de recueillir l'iodure d'amyle inaltéré, et ensuite avec de la potasse pour séparer l'ammoniaque et les bases amyles inférieures. Le liquide alcalin contient une petite quantité d'iodure de tétramylammonium en dissolution, qui cristallisait par le refroidissement en lames d'une apparence grasse; la plus grande partie cependant de cette substance se rassembla au fond du vase sous forme d'une huile pesante, qui donna par le refroidissement une masse dure ayant l'apparence de la stéarine.

Le nouvel iodure ressemble dans ses propriétés générales aux composés correspondants que j'ai déjà décrits. Comme eux, il est soluble, mais seulement avec difficulté, dans l'eau, en formant un liquide d'une amertume plus intense, et il

se reprécipite de cette dissolution sous la forme cristallisée par l'addition des alcalis. En desséchant l'iodure, il acquiert une teinte légèrement jaune.

0gr,3890 d'iodure ont donné 0,2130 d'iodure d'argent.

Les valeurs théoriques de la formule

$$C^{10}H^{11}NI = \left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} NI,$$

sont celles qui suivent :

	Théorie.		Expér.
1 éq. de tétramylammonium .	298,0	70,11	»
1 éq. d'iode.....	127,1	29,89	29,60
1 éq. d'iodure.....	425,1	100,00	

En faisant bouillir l'iodure avec du protoxyde d'argent, on obtient une dissolution alcaline très-amère d'oxyde de tétramylammonium. Cette substance est évidemment beaucoup moins soluble dans l'eau que les bases correspondantes dans les séries méthyle et éthyle. Il semblerait presque que ce composé tient aux bases méthyle et éthyle, comme le fait une base alcaline à l'égard de la potasse et de la soude.

En ajoutant de la potasse à une dissolution d'oxyde de tétramylammonium, la base se présente sous forme d'une couche huileuse à la surface du liquide. On remarque la même séparation quand la dissolution est très-évaporée; dans le dernier cas, la couche huileuse se solidifie graduellement. En permettant à une dissolution modérément concentrée de cette base de se tenir pour quelque temps dans un vase où elle est protégée contre l'acide carbonique, il se dépose de magnifiques cristaux parfaitement définis, quelquefois d'un pouce de longueur et d'épaisseur; ils ne sont que modérément déliquescents, et n'attirent que lentement l'acide carbonique de l'air. Ces cristaux sont l'hydrate de

tétramylammonium contenant une certaine proportion d'eau de cristallisation. Je n'ai pas encore pu en déterminer le nombre d'équivalents. En chauffant ces cristaux, ils fondent dans leur eau de cristallisation, et abandonnent à l'évaporation au bain-marie une masse visqueuse à demi solide et transparente, qui est l'oxyde de tétramylammonium hydraté :

$$\left.\begin{matrix} C^{10}\,H^{11} \\ C^{10}\,H^{11} \\ C^{10}\,H^{11} \\ C^{10}\,H^{11} \end{matrix}\right\} NO,\ HO.$$

Cette substance est extrêmement déliquescente, et oppose à une analyse ordinaire les mêmes obstacles que j'ai rencontrés dans le cas du tétréthylammonium. Je réussis, cependant, de la manière suivante, à déterminer avec une exactitude tolérable la composition de cette masse. Ayant remarqué que cet oxyde est moins aisément décomposé par la chaleur que le composé éthyle correspondant, j'essayai de déterminer l'état d'hydratation dans lequel reste l'oxyde en décomposant une quantité connue d'iodure par du protoxyde d'argent, et évaporant la dissolution ainsi obtenue dans un vase de verre à travers lequel passe, à la température de l'eau bouillante, un courant d'air préalablement desséché et décarbonaté par la potasse. En pesant le résidu, j'eus la quantité d'eau retenue par l'oxyde. Les résultats obtenus de cette façon, quoique imparfaitement exacts à cause de l'oxyde qui abandonne une petite quantité de triamylamine, même à 100 degrés, avant que les dernières traces d'eau de cristallisation soient chassées, ne laissent néanmoins que peu de doute à l'égard de la nature du résidu. Dans une expérience de ce genre,

1^{gr},0610 d'iodure de tétramylammonium ont laissé 0,8000 de résidu.

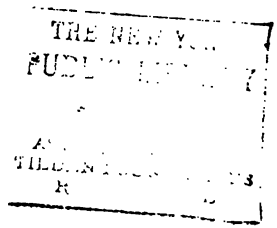
Ceci correspond à 75,43 pour 100; si le résidu visqueux avait été l'oxyde monohydraté pur, j'aurais trouvé 74,10 pour 100.

J'espère répéter cette expérience à une plus basse température, et déterminer aussi la quantité d'eau de cristallisation dans le composé cristallisé; le dernier est bientôt reproduit quand on ajoute de nouveau une quantité modérée d'eau à l'hydrate visqueux.

J'ai déjà mentionné que l'oxyde, chauffé au bain-marie, donne une petite quantité de triamylamine. A une température plus élevée, cette réaction s'opère avec une régularité parfaite, un carbure d'hydrogène inflammable se dégageant avec la base. On peut à peine douter que le premier soit de l'amylène. Cette substance bout à une température plutôt plus basse, 39 degrés, et fut par conséquent en partie recueillie comme gaz. Une autre portion cependant s'était dissoute dans la triamylamine dont elle fut chassée par l'ébullition après que la base eut été fixée par l'addition de l'acide chlorhydrique. L'analyse de la triamylamine obtenue dans cette réaction a été mentionnée à la page 153. D'où la décomposition de l'oxyde de tétramylammonium est parfaitement analogue à celle de ses analogues dans la série éthyle, et est représentée par l'équation

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} NO, HO = 2\,HO + \left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} N + C^{10}H^{10}.$$

L'oxyde de tétramylammonium se distingue en ce qu'il forme des sels cristallisés d'une beauté remarquable. Le sulfate cristallise en longs filaments chevelus, le nitrate en aiguilles, l'oxalate en lames magnifiques, larges et parfaitement définies, d'un goût très-amer et extrêmement déliquescentes. Le chlorure cristallise en lames ramifiées en palmes; il est également déliquescent, mais moins que le sel précédent. La dissolution du chlorure donne, avec le bichlorure de platine, un précipité pesant jaune pâle, qui se solidifie graduellement en de belles aiguilles jaune-orangé.



Les recherches précédentes montrent que l'action des bromures et des iodures des radicaux alcooliques sur l'ammoniaque, donne lieu à la formation de non moins de quatre groupes distincts de bases organiques, parmi lesquels les membres de trois groupes correspondant à l'ammoniaque (H^3N) sont volatils, tandis que ceux du quatrième, correspondant à l'oxyde d'ammonium (H^4NO), ne peuvent se volatiliser sans décomposition. La facilité avec laquelle les membres de cette dernière classe proviennent de ceux des précédentes, et la promptitude avec laquelle a lieu leur transformation, fait du premier groupe un trait d'union entre les alcaloïdes organiques volatils et les non volatils. Je suis porté à attacher quelque importance au dernier point, car l'acquisition d'une méthode générale au moyen de laquelle nous pouvons élever les bases volatiles aux bases non volatiles, peut, cela n'est pas douteux, tracer le chemin à la production artificielle des alcaloïdes fixes primitifs, dont la constitution est encore plongée dans l'obscurité. Nous pouvons rappeler ici qu'un nombre très-considérable de ces alcaloïdes primitifs fixes abandonnent des bases organiques volatiles quand on les soumet à l'action de la chaleur ou de la potasse; ce qui est précisément dans ces conditions sous lesquelles les nouveaux composés d'ammonium, que j'ai décrits dans ce Mémoire, sont convertis en composés ammoniacaux de la même origine. Ainsi la quinine, la cinchonine, la strychnine et la pélosine abandonnent, parmi leurs produits de décomposition, de la leucoline (chinoline), tandis que la pipérine donne de la picoline (?), et la morphine, la caféine, la codéine et la narcotine ont actuellement été converties en bases alcooliques : le premier abandonnant de la méthylamine ; le dernier des deux de la propylamine (1).

(1) M. Wertheim, qui a découvert cette base, croit qu'elle tient à l'alcool propyl inconnu dans le même rapport qui existe entre la méthylamine,

J'admets facilement que ces procédés ne sont, en aucune façon, aussi simples que le passage de l'oxyde de tétréthylammonium à la triéthylamine, plusieurs procédés de transformation s'accomplissant dans beaucoup de ces cas peu à peu. Une certaine analogie ne peut être niée cependant, quoique, à cause des formules plus compliquées des bases primitives, on ne peut la retracer encore en de simples équations. Dans quelques exemples, le rapport semble même maintenant presque palpable. Si nous comparons les formules de la quinine et de la leucoline, les bases volatiles, dérivées de leur destruction, nous sommes surpris de trouver que ces substances présentent la même différence élémentaire que l'on observe entre l'oxyde de tétraméthylammonium et la méthylamine :

$$\underbrace{C^{20}H^{12}NO^2}_{\text{Quinine}} - C^2H^4O^2 = \underbrace{C^{18}H^8N}_{\text{Leucoline.}}$$

$$\underbrace{C^8H^{13}NO^2}_{\substack{\text{Oxyde hydraté}\\ \text{de tétraméthylammonium.}}} - C^2H^4O^2 = \underbrace{C^6H^9N}_{\text{Triméthylamine.}}$$

---

l'éthylamine et l'amylamine d'un côté, et les alcools méthylique, éthylique et amylique de l'autre. Il mérite, cependant, d'être noté que la formule

$$C^6H^9N$$

de ce composé, comme on l'a déterminé par l'expérience, exprime non-seulement la propylamine, mais aussi la triméthylamine et même la méthyléthylamine :

$$C^6H^9N = \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^6H^7 \end{matrix}\right\} N = \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} N = \left\{\begin{matrix} H \\ C^2H^3 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} N.$$

En l'absence de réactions décisives, il reste douteux de savoir laquelle de ces formules représente la base obtenue par l'action de la chaux sodée sur la narcotine ; je puis établir ici que la propylamine, préparée par le procédé de M. Wertheim, et le liquide contenant la triméthylamine, car je n'ai pu obtenir cette substance parfaitement pure, présentent la même odeur remarquable de poisson. Il mérite surtout d'être remarqué que le Dr Anderson trouva que la propylamine se présente unie à la méthylamine, parmi les produits basiques de la décomposition de la codéine.

Par conséquent, on peut s'attendre à ce que l'action de l'iodure de méthyle sur la leucoline, et la décomposition subséquente de l'iodure produite à l'aide du protoxyde d'argent, nous rendraient capable de transformer de cette façon la leucoline en quinine. Cette métamorphose serait des plus intéressantes, en ce qu'elle ouvrirait une source à la production artificielle de la quinine, la leucoline étant, comme cela est bien connu, contenue en quantité considérable dans la partie basique de la naphtaline du goudron de houille. On peut établir ici que la leucoline, qui est une substance remarquable par son antipathie pour la forme cristalline, soumise à l'action de l'iodure de méthyle, se solidifie de suite en une superbe masse de cristaux d'un nouvel iodure (1), qui ressemble, en effet, quant à son apparence extérieure, à l'hydriodate de quinine, et qui est encore à l'examen. Je ne suis cependant hardi en aucune manière, relativement au résultat de cette expérience ; car le jeu ci-dessus des formules repose sur une fondation très-précaire, les formules de la quinine et celle de la leucoline n'étant pas établies au delà du doute. Néanmoins je compte compléter cette recherche, par cela même que si aucun autre résultat n'est obtenu, on peut cependant trouver, au moyen de ce procédé, un nouveau point de départ pour fixer les formules de la quinine et de la leucoline.

En concluant, il ne peut être déplacé de considérer combien les recherches précédentes attaquent les idées reçues relativement à la constitution des sels ammoniacaux. Sans reproduire tous les arguments avancés par les partisans des nombreuses théories, nous pouvons rappeler ici qu'indépendamment de l'impossibilité d'isoler l'ammonium lui-même, l'instabilité de son oxyde a été de suite ajoutée comme une des objections les plus importantes contre l'af-

(1) On obtient un résultat semblable par l'action de l'iodure d'éthyle sur la codéine et la nicotine.

firmation de la théorie de l'ammonium, suggérée primitivement par Ampère, et élaborée ensuite par Berzelius. Il mérite d'être noté que Berzelius établit expressément qu'il considère la dissolution du gaz ammoniac comme une dissolution aqueuse de l'oxyde d'ammonium hydraté.

Cette idée, qui n'est qu'une conclusion logique de la généralisation des faits, est ébranlée, jusqu'à un certain point, par les caractères physiques et chimiques de cette dissolution. Chacun sait que, même à la température ordinaire, ce liquide se dédouble en eau et en ammoniaque, tandis qu'il présente le caractère de cette dernière d'une manière si prononcée, qu'il exclut presque l'idée qu'elle n'avait pas subi de changement aussi essentiel que la transformation en oxyde d'ammonium doit nécessairement l'être. Dans ces circonstances, quelque intérêt est attaché à la découverte d'une série de bases composées, correspondant, dans leur composition, à l'oxyde d'ammonium hydraté, dont elles diffèrent seulement en ce qu'elles contiennent du méthyle, de l'éthyle et de l'amyle au lieu d'hydrogène, et qu'elles ont une conduite qui s'accorde beaucoup mieux avec les caractères anticipés de tels composés ainsi suggérés par l'analogie. Nous trouvons ici une différence très-marquée entre les propriétés de l'ammoniaque composée et celles de l'oxyde d'ammonium y appartenant; dans le dernier, nous n'observons pas davantage aucun trait qui puisse trahir positivement la présence du premier; toutes leurs habitudes, leur volatilité, leur odeur, leur goût, etc., sont totalement changées: il y a une différence entre les deux groupes, qui n'est pas inférieure à celle qui existe entre la potasse et l'ammoniaque. Les dissolutions des nouveaux oxydes peuvent être portées à l'ébullition pendant plusieurs heures, sans qu'il se dégage la plus petite quantité de l'ammoniaque correspondante; quelques-uns de ces oxydes, contenant plus ou moins d'eau de constitution ou de cristallisation, peuvent être obtenus actuellement à l'état sec. Il est évident que les argu-

ments mentionnés ci-dessus comme allégués en réfutation de la théorie de l'ammonium, ne peuvent être élevés contre les ammoniums composés. Mais qui pourrait nier le parallélisme de ces substances avec le type Berzelius, avec l'oxyde d'ammonium?

Encore, beaucoup ont-ils trouvé difficile de concevoir que, dans la combinaison de l'ammoniaque avec l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique, l'hydrogène des derniers abandonnerait le chlore et le brome pour lesquels, on le sait, il possède une affinité si puissante, afin de s'unir à l'ammoniaque en la convertissant en ammonium. Et ce fut à ceux qui étaient les moins disposés à admettre une telle disposition des éléments que l'expérience de chaque jour montra que le chlorure ou le bromure d'ammonium affirmé était incapable d'échanger l'oxygène pour le chlore ou le brome, sans perdre l'équivalent additionnel d'hydrogène encore sous la forme d'eau. En d'autres termes, la décomposition du sel d'ammoniaque par la chaux en chlorure de calcium, gaz ammoniac et eau, les conduisit à considérer ce sel comme un composé d'ammoniaque et d'acide chlorhydrique; car dans la conception de la théorie de l'ammonium, nous aurions à nous approprier, dans cette décomposition, *deux* changements consécutifs: la transformation du chlorure en oxyde, et la séparation subséquente du dernier en gaz ammoniac et en eau. J'admets facilement que la dernière manière de voir est la moins simple; mais je suis porté à penser que ce léger inconvénient est tout à fait atténué par les avantages généraux de la théorie de l'ammonium, surtout dans le but de l'instruction, par la facilité avec laquelle elle rend compte de tous les phénomènes de transposition et de substitution, et par la simple interprétation qu'elle donne de l'isomorphisme des composés de potassium et d'ammonium, qui sera toujours la base la plus ferme de cette théorie. D'un autre côté, nous avons à rechercher laquelle des deux manières de voir se rapproche le plus de la

vérité ; et ici une considération comparative de la conduite offerte par les composés d'ammonium peut être de quelque intérêt. A beaucoup d'égards, leurs propriétés sont plus clairement prononcées, et leur conduite est explicite et non équivoque dans chacun de ces points, dans lesquels le type ammonium laisse place à la spéculation. Dans la combinaison de la triéthylamine avec le bromure ou l'iodure d'éthyle, il ne reste pas davantage en doute de savoir si l'éthyle abandonne l'iode afin de s'unir plus intimement avec la triéthylamine, car nous voyons que le nouvel iodure ainsi produit est capable d'échanger son iode pour de l'oxygène, sans que le nouvel oxyde formé souffre une décomposition immédiate, comme c'est le cas avec l'oxyde d'ammonium.

Au contraire, nous trouvons que ce nouvel oxyde est doué d'une stabilité remarquable, quoique, sous l'influence de la chaleur, il soit susceptible du même changement que subit l'oxyde d'ammonium, son ammoniaque correspondante étant reproduite. Alors ici, dans la décomposition de l'iodure de triéthylammonium par les oxydes métalliques, nous sommes obligé de reconnaître, par une évidence irrésistible, ces deux degrés, dont l'affirmation dans le changement analogue de l'iodure d'ammonium nous semblait manquer de simplicité et de probabilité.

La conception de l'ammonium n'implique en aucune façon l'idée que les différents atomes d'hydrogène unis avec l'azote dans la molécule du métal composé, conservent leur position dans le système moléculaire avec une égale persistance. Nous sommes forcé, par des faits non équivoques, d'admettre que le quatrième atome d'hydrogène est dans un état particulier de mobilité, et c'est à cause de la facilité avec laquelle ce quatrième atome est déplacé de sa position qu'un des fondements de la théorie de l'ammonium subsiste. Dans les composés de l'ammonium, la mobilité du quatrième atome d'hydrogène, ou de l'hydrocarbure qui le rem-

place, domine encore, quoique moins que dans le type lui-même. La décomposition des bases d'ammonium sous l'influence de la chaleur est particulièrement instructive à cet égard ; l'oxyde de tétréthylammonium perd le quatrième équivalent d'éthyle sous la forme de gaz oléfiant et d'eau, et cette conduite peut être indiquée graphiquement, en écrivant la formule de ce composé d'accord avec la théorie de l'ammoniaque, c'est-à-dire ainsi :

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} N, C^4 H^5 O.$$

L'iodure serait, par conséquent, représenté par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} N, C^4 H^5 I,$$

expression qui est surtout en parfaite harmonie avec la manière dont ce composé se produit, c'est-à-dire par l'union directe de l'iodure d'éthyle avec la triéthylamine.

Mais nous combinons maintenant la triéthylamine avec l'iodure d'amyle ; par conséquent l'iodure

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} N, C^{10} H^{11} I$$

est formé, lequel, comme nous l'avons vu dans les pages précédentes, peut être converti sans difficulté en l'oxyde correspondant ; cet oxyde ne peut être cependant positivement considéré comme

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} N, C^{10} H^{11} O ;$$

car le dégagement du gaz oléfiant, sous l'influence de la chaleur, nous prouve que c'est un atome d'éthyle, qui, dans ce composé, occupe la position supplémentaire, si l'on peut

l'appeler ainsi, comme on l'a représenté dans la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4\ H^5 \\ C^4\ H^5 \\ C^{10}\ H^{11} \end{matrix}\right\} N, C^4 H^5 O,$$

et que l'iodure qui ne diffère pas également dans sa constitution de l'oxyde, a également été représenté par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4\ H^5 \\ C^4\ H^5 \\ C^{10}\ H^{11} \end{matrix}\right\} N, C^4 H^5 I.$$

Les considérations précédentes montrent clairement que, quelle que soit la disposition actuelle des molécules dans l'ammonium ou les corps qui lui ressemblent, les atomes se redisposent eux-mêmes quand le quatrième équivalent d'hydrogène, ou du corps qui s'y substitue, se joint au composé.

Cette redisposition, si évidente dans les bases d'ammonium contenant des hydrocarbures variés, peut être tracée surtout dans les bases éthyles inférieures d'une façon très-évidente; car tant qu'il n'y a aucun hydrogène basique présent dans la composition de l'ammoniaque, cet hydrogène acquiert ce que j'ai déjà nommé la position supplémentaire, quand l'ammoniaque passe à l'état d'ammonium par l'addition d'un radical. Le bromure d'éthylammonium formé par la combinaison de l'ammoniaque avec le bromure d'éthyle, lorsqu'on le décompose par un oxyde métallique, abandonne de l'éthylammoniaque, de l'eau et un bromure métallique, l'oxyde d'éthylammonium formé dans le premier exemple étant décomposé comme l'oxyde d'ammonium lui-même. C'est cette transposition réelle que nous avons l'habitude de représenter par l'équation

$$H^3 N + C^4 H^5 Br = C^4 H^5, H^2 N, H Br.$$

Dans les pages précédentes, j'ai établi les raisons qui me conduisirent à adopter l'idée d'un ammonium pour la nou-

velle classe de composés que j'ai eu l'honneur de soumettre à la Société royale dans le présent Mémoire. Il est à peine nécessaire de mentionner qu'un tel pas fait naître comme matière de nécessité la supposition d'une semblable manière de voir pour toutes les bases inférieures qui forment une partie de cette recherche. Il serait sans consistance de parler plus longtemps du chlorhydrate d'éthylamine, du bromhydrate de diéthylamine, etc.; ces sels seront dorénavant nommés *chlorure d'éthylammonium, bromure d'éthylammonium, etc.*, ces composés n'étant rien que des termes de substitution intermédiaires entre le type et le dernier dérivé. En considérant les chlorures variés de ce point de vue, nous arrivons à la série suivante :

Chlorure d'ammonium..... $H^4\ NCl$;

Chlorure d'éthylammonium..... $\left\{\begin{matrix} H^3 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} NCl$;

Chlorure de diéthylammonium... $\left\{\begin{matrix} H^2 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} NCl$;

Chlorure de triéthylammonium... $\left\{\begin{matrix} H \\ (C^4H^5)^3 \end{matrix}\right\} NCl$;

Chlorure de tétréthylammonium.. $(C^4H^5)^4\ NCl$.

L'idée d'un ammonium une fois adoptée, nous avons à la suivre sous une forme aussi générale que possible, et de là je m'accorde parfaitement avec les chimistes qui considèrent les sels de la seconde base de Reiset comme des composés de platammonium (platosammonium),

$$\left\{\begin{matrix} H^3 \\ Pt \end{matrix}\right\} NX;$$

l'ammoniosulfate d'argent comme du sulfate d'argent-ammonium,

$$\left\{\begin{matrix} H^3 \\ Ag \end{matrix}\right\} NSO^4,$$

et l'ammoniochlorure de cuivre comme du chlorure de cupramonium,

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ Cu \end{matrix}\right\} N\,Cl.$$

Mais j'irai plus loin et défendrai une constitution analogue pour un grand nombre de composés de mercure, qui sont considérés maintenant d'une manière différente. Depuis que les soigneuses expériences de sir Robert Kane ont montré la vraie composition du précipité blanc, les chimistes ont l'habitude de considérer cette substance comme un composé de chlorure et d'amyde de mercure,

$$Hg\,H^2N,\,Hg\,Cl;$$

on peut la considérer avec une égale justice comme du chlorure de dimercurammonium,

$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ Hg^2 \end{matrix}\right\} N\,Cl,$$

et elle correspondrait sous cette forme au chlorure de diéthylammonium. Le dimercurammonium, combiné intimement avec du protoxyde de mercure, peut être pris dans tous les sels variés de la base de mercure de M. Millon. Il serait intéressant, sous le rapport de l'expérience, de suivre en détail l'analogie des composés de mercure avec la série des bases éthyles. Même maintenant les matériaux à notre disposition semblent prouver l'existence des autres termes. Dans les octaèdres grenats de Mitscherlich, nous pouvons apercevoir un chlorure de mercurammonium

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ Hg \end{matrix}\right\} N\,Cl,$$

tandis que le nitride de mercure de Plantamour se présente lui-même comme de la trimercuramine Hg^3N, et le composé rouge obtenu par Mitscherlich, en chauffant le précipité blanc, peut être considéré comme une combinaison de chlorure de mercure avec du chlorure de tétramercur-

ammonium,

$$Hg^4\,N\,Cl,\ Hg\,Cl.$$

Le type ammonium peut être compris souvent dans une classe de composés qui a jusqu'ici été regardée sous un point de vue tout à fait différent. Je le rapporte aux substances produites par la combinaison des sels métalliques avec plus de 1 équivalent d'ammoniaque. Le protochlorure de platine s'unit avec 2 équivalents d'ammoniaque, pour former le chlorure de la première base de Reiset; de la même manière, le sulfate de cuivre, le nitrate d'argent, absorbent 2 équivalents d'ammoniaque, le dernier sel souvent 3 équivalents. Ces substances, quoique contenant 2 équivalents d'azote, peuvent encore être considérées comme des composés d'ammonium, si nous leur appliquons une observation intéressante faite par le professeur Graham, savoir, que l'ammoniaque, quand elle se joint à un composé contenant de l'hydrogène, peut être considérée comme de l'ammonium en remplacement de 1 équivalent d'hydrogène. Regardées sous ce point de vue, les substances ci-dessus désignées présenteraient les formules suivantes :

Premier chlorure de Reiset...	H^2, Pt, $H^4\,N$	N Cl	Chlorure d'ammonioplatammonium.
Sulfate de cuivre diammoniacal.	H^2, Cu, $(H^4\,N)^2$	N NO^6	Sulphanide d'ammoniocuprammonium.
Nitrate d'argent diammoniacal.	H^2, Ag, $(H^4\,N)$	N NO^6	Nitranide d'ammonio-argentammonium.
Nitrate d'argent triammoniacal.	H, Ag, $(H^4\,N)^2$	N NO^6	Nitranide de diammonio-argentammonium

J'admets facilement qu'ici la théorie semble plutôt en avance sur l'expérience. Néanmoins il mérite d'être noté

que, parmi les substances produites par l'action de l'ammoniaque sur les sels métalliques, dont une si grande variété a été étudiée par M. Henri Rose, il n'y en a, autant que je puis le savoir, aucune contenant plus de 4 équivalents d'ammoniaque, ce qui permettra encore de la renfermer dans l'idée à laquelle j'ai fait allusion.

NOTE SUR LES MATIÈRES ALBUMINOÏDES ;

PAR M. L. MELSENS,
Membre de l'Académie royale de Belgique.

Depuis longtemps déjà, j'ai recueilli quelques faits nouveaux sur l'histoire des matières azotées des plantes et des animaux; la Note que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie est un extrait d'un travail beaucoup plus étendu dont je m'occupe.

L'histoire des matières azotées organisées laisse beaucoup à désirer, soit sous le rapport analytique, soit au point de vue des modifications les plus simples que les agents chimiques et physiques leur font subir; nous entendons par modifications les plus simples, celles qui ne sont pas assez complètes pour que la matière organisée devienne une matière organique proprement dite, c'est-à-dire qu'elle soit volatile sans décomposition, cristallisable, capable en un mot de former des combinaisons tranchées. L'action de la chaleur, celle de quelques sucs de l'économie, celle des acides faibles, soit seuls, soit associés à certains corps analogues aux ferments, celle de bases faibles dans les mêmes circonstances, toutes ces actions peuvent bien apporter des modifications dans l'aspect, la solubilité, les propriétés physiques, sans cependant faire subir des modifications chimiques profondes.

Les analyses des matières albuminoïdes que j'ai publiées

en 1845 diffèrent très-sensiblement de celles données par d'autres expérimentateurs ; ainsi la fibrine contiendrait au moins 1 pour 100 d'azote de plus qu'on ne l'admet généralement ; la matière insoluble que cette substance abandonne, par une ébullition très-prolongée, contiendrait environ 5 pour 100 d'azote de plus que les analyses d'autres chimistes. Mes résultats se rapprochent des chiffres que MM. Gay-Lussac et Thénard (*Mémoires d'Arcueil*) avaient trouvés pour la fibrine elle-même. Je renvoie, pour plus de détails, aux *Comptes rendus*, tome XX, page 1437.

La préparation de ces matières est difficile ; ainsi la fibrine que je prépare, d'une blancheur éclatante, diaphane, se présente sous un aspect tel, que la plupart des chimistes et physiologistes auxquels j'en ai montré, ne la reconnaissent plus : cependant cette différence si tranchée dans les propriétés physiques ne résulte que des soins donnés aux lavages de la fibrine obtenue en battant le sang.

Je crois bien faire en décrivant les précautions à prendre dans la préparation de la fibrine, lorsqu'on désire l'obtenir à l'état de blancheur et de pureté parfaites. On bat le sang à sa sortie des veines ou des artères, en ayant soin de ne pas faire toujours les mêmes mouvements ; on peut placer la main à plat au fond du vase et lui imprimer des mouvements brusques de va-et-vient, interrompus parfois en tournant la main placée verticalement, de façon à remuer toute la masse de sang : quand on bat avec un balai ordinaire ou un balai formé de baguettes de verre, le mieux consiste à décrire des figures irrégulières dans la masse sanguine. Je dois avouer cependant que je n'ai jamais bien pu m'expliquer pourquoi certaines fibrines se lavent bien plus facilement que d'autres, et pourquoi, quand je bats le sang moi-même à la main, j'obtiens bien plus souvent que d'autres personnes de la fibrine qui se purifie plus aisément.

Quand on a séparé la fibrine du sérum et des globules, en la recueillant sur un linge ou sur un tamis, il faut

rejeter toutes les portions qui restent très-rouges ou qui sont agglomérées sous forme de grumeaux.

Les premiers lavages peuvent se faire avec du sérum incolore ou avec le sérum encore légèrement coloré en rouge, qui s'obtient lorsque les globules se déposent vite, comme cela arrive très-souvent dans le sang défibriné de cheval: on débarrasse ainsi la fibrine d'une grande quantité de globules rouges qu'elle retient, sans déformer ces globules par l'action directe de l'eau; car, dans ce cas, l'enveloppe tégumentaire des globules du sang, ou des globules déformés et décolorés s'attachent à la fibrine et la souillent.

On pourrait commencer les lavages par de l'eau saturée de sels ou sucrée, mais je ne l'ai pas fait pour la fibrine qui a servi à mes analyses.

Si l'on se contente de laver directement à l'eau tiède, il faut d'abord en ajouter très-peu à la fois, exprimer fortement et répéter ces opérations.

La fibrine, en grande partie décolorée, est lavée ensuite à l'eau ordinaire, en la déchirant brin par brin, en ouvrant les fibres les plus grosses et en rejetant toujours celles dans lesquelles la matière colorante du sang semble adhérer avec persistance; on l'exprime très-souvent avec force pour la laisser s'imbiber d'eau ensuite.

Il faut plusieurs heures de travail pour l'obtenir à cet état de blanc-jaunâtre, sous lequel tous les expérimentateurs l'ont vue.

Mais lorsque les lavages à l'eau ordinaire sont terminés, je la lave pendant plusieurs heures, quelquefois des journées entières, dans de l'eau distillée, chargée d'acide carbonique; rejetant comme impur tout ce qui reste teinté de rose ou de jaune, et continuant toujours à déchirer et ouvrir les amas de fibres.

Je me suis souvent très-bien trouvé, surtout vers la fin de la préparation, lorsque je voulais simplement faire voir l'aspect physique de la matière, d'ajouter quelques gouttes

d'acide acétique pur à l'eau distillée, chargée d'acide carbonique ; la fibrine se gonfle, et l'on distingue mieux les portions souillées qu'on rejette. Un lavage prolongé à grande eau, soit pure, soit chargée d'acide carbonique, en enlevant l'acide acétique, lui rend ensuite la demi-transparence qui lui est particulière, ainsi que son aspect fibreux.

Malgré tous ces soins, il est difficile d'avoir de la fibrine complétement débarrassée des téguments de globules de sang ou de globules décolorés.

La Note et les dessins ci-joints, dus à l'obligeance de mon honorable collègue, M. Gluge, rendent, du reste, parfaitement compte de la structure de la fibrine ; ils permettent d'apprécier de suite la différence qui existe entre l'organisation de la fibrine et celle de la matière solide, qu'on obtient en agitant l'albumine du blanc d'œuf.

Je donne cette préparation pour justifier mes chiffres, qui ne sont pas généralement admis, et pour engager les chimistes qui entreprendraient des analyses *complètes* de fibrine, d'essayer des procédés de lavage plus perfectionnés encore. J'insiste sur l'expression d'analyse complète, car il ne faut pas se faire illusion sur la valeur des analyses des matières albuminoïdes ; on n'en trouve que très-peu qui soient complètes, c'est-à-dire dans lesquelles on a dosé tous les éléments, le carbone, l'hydrogène, l'azote, le soufre, le phosphore, le fer, les cendres par le dosage direct et l'oxygène par différence.

Tout porte à croire cependant que nous ne pourrons bien apprécier la constitution des principes immédiats de l'organisation que lorsque nous posséderons ces données. Je m'explique : la fibrine, l'albumine, la caséine, etc., contiennent du carbone, de l'azote, du phosphore, de l'oxygène, du soufre, de l'hydrogène et parfois du fer ; quelques chimistes admettent même la présence du fer à l'état d'élément dans la fibrine. Ce que j'ai dit sur les difficultés de sa purification jette des doutes sur cette opinion : cependant

on rencontre presque toujours du sulfate de fer dans les produits de la putréfaction de la fibrine. Quoi qu'il en soit, parmi les éléments que renferment les corps albuminoïdes, laissant le carbone à part, nous avons des corps appartenant aux mêmes familles chimiques : l'oxygène et le soufre, qui ont tant d'analogie, le phosphore et l'azote, qui ont tant de composés correspondants, l'hydrogène et le fer, que la plupart des chimistes placent dans la même famille. Or, ne serait-il pas possible que l'oxygène, dans ces matières, fût remplacé en partie par du soufre, l'azote par le phosphore et l'hydrogène par le fer? Que pour comprendre la véritable constitution, pour avoir une analyse réelle, en un mot, il faudrait, indépendamment des cendres (sels), doser simultanément tous les éléments sur le même échantillon, et cela d'autant plus que les variations se renferment dans des limites restreintes?

Ces phénomènes de substitution, appliqués à des corps de la même famille ou isomorphes, sont-ils possibles sous l'influence de la vie? Nous l'ignorons, mais il suffit de jeter un coup d'œil sur les dosages de soufre et de phosphore pour être convaincu que la somme de ces éléments est assez variable. La science possède quelques analyses complètes; elles viennent à l'appui de l'hypothèse émise, car la quantité d'azote augmente quand la proportion de soufre et de phosphore diminue; la quantité de phosphore et de soufre augmente-t-elle, au contraire, on voit l'azote diminuer à son tour.

On me pardonnera ces détails : cependant, avant d'exposer encore les faits qui font plus particulièrement l'objet de cette Note, je me vois forcé de rappeler quelques faits très-bien connus, mais qui sont du domaine de la chimie minérale. Ces faits, observés sur des corps bruts, se lient à d'autres faits semblables jusqu'à un certain point, et qui appartiennent à l'histoire des corps qui interviennent dans les phénomènes de la vie.

Lorsqu'on traite une dissolution étendue d'acide arsé-

mieux par l'hydrogène sulfuré, elle se colore en jaune; le sulfure d'arsenic, insoluble par lui-même, reste dissous dans la liqueur : il suffit d'acidifier cette liqueur limpide par un acide énergique pour qu'elle se décolore et pour que le sulfure jaune d'arsenic se précipite. Le sulfure d'arsenic précipité se dissout en très-petite quantité dans l'eau pure et chaude, l'eau acidulée perd cette propriété dissolvante; on sait, en outre, qu'on peut provoquer la précipitation du sulfure d'arsenic : 1° par la congélation ; 2° en chauffant le liquide; 3° par l'action des acides dans l'ordre suivant : acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, oxalique, acétique, tartrique; l'acide carbonique lui-même semble agir de la même façon; 4° quelques sels produisent la même action : le sel ammoniac, le nitrate de potasse, le sulfate de soude, le sulfate de magnésie.

On connaît plusieurs faits de cette nature, la précipitation de l'iodure d'amidon par les sels, etc., etc.

Il semble donc qu'une modification quelconque dans les propriétés physiques des liqueurs peut produire la précipitation d'un corps insoluble par lui-même, mais qui jouit de la propriété de se maintenir en dissolution ou de simuler la dissolution parfaite, lorsqu'il prend naissance dans certains liquides.

Nous savons que quelques précipités ne se forment que lentement, et cependant ils apparaissent à l'instant, lorsqu'on agite les liqueurs. Quelques corps ne cristallisent pas sous une couche alcaline, le phosphore par exemple; mais qu'on secoue le vase, qu'on touche le phosphore liquide avec une baguette de verre, à l'instant il se solidifie et s'échauffe par conséquent. Quelques dissolutions ne cristallisent pas à l'abri du contact de l'air, le sulfate de soude par exemple.

L'eau descend à plusieurs degrés au-dessous de zéro sans se solidifier; il suffit de l'agiter pour qu'elle se solidifie à l'instant en s'échauffant.

Il résulte de ces faits, que de simples modifications physiques dans les liquides provoquent les dépôts de précipités; que des ébranlements peuvent agir de la même façon et déterminer la cristallisation, la solidification des matières dissoutes ou liquides.

En poussant les conséquences à l'extrême, on est tenté de se demander si, par ébranlement, agitation, etc., provoquant la cristallisation, on ne doit pas comprendre aussi les mouvements qui résultent de la gravitation universelle? Comment la matière se comporterait-elle si elle était au repos absolu?

Voyons maintenant si nous avons des faits analogues dans les phénomènes qui sont du domaine de la chimie animale ou végétale.

Comment expliquer la coagulation de la fibrine par le battage du sang, si l'on n'admet pas que l'agitation produite en battant le sang intervient dans le phénomène?

Ne sait-on pas que plusieurs expérimentateurs ont trouvé des différences dans les résultats du dosage de la fibrine, d'après la manière dont le sang était battu? Les uns admettent que la quantité de fibrine augmente par l'agitation; les autres, au contraire, disent qu'elle diminue.

La température intervient à tel point, qu'on peut, par le refroidissement, empêcher la coagulation spontanée pendant longtemps; mais elle intervient aussi dans la séparation de la fibrine pendant le battage du sang.

On doit, sans aucun doute, tenir compte de la présence dans le sang dont on veut extraire la fibrine, des sels ou des matières qui peuvent en modifier la constitution physique, au point de le rendre plus ou moins facilement coagulable. Or, lorsqu'on examine les sels ou les matières qui interviennent pour hâter ou retarder la coagulation, il est très-difficile d'expliquer le phénomène autrement que par une action purement physique, comme dans le cas du sulfure d'arsenic.

l'albumine soluble, soumise à l'influence de l'agitation, ıt non-seulement se transformer en un corps insoluble, ıis présenter un aspect parfaitement organisé. Cette forme ıuvelle, elle l'acquiert sous l'influence de l'agitation, des ıocs, du mouvement en un mot.

On voit de suite quel appui des expériences de ce genre ıonnent aux hypothèses des physiologistes qui pensent que l'organisation, soit végétale, soit animale, au point de vue de la forme, bien entendu, est un phénomène analogue à la cristallisation.

Ne doit-on pas chercher à rassembler le plus de faits possible dans cette direction, et bien déterminer toutes les circonstances dans lesquelles ils se présentent? Peut-être ces faits, bien étudiés, nous permettront-ils de nous rendre compte de la formation des tissus, et nous mettront-ils sur la voie de leur reproduction artificielle.

Nous devrons les progrès des sciences qui se rattachent aux phénomènes de la vie, aux efforts qui auront pour but de se rendre compte des transformations que subissent les matières azotées de l'organisation, sous l'influence de toutes les forces physiques et chimiques réunies; mais n'oublions pas ici qu'il faudra étudier ces transformations en tenant compte de toutes les circonstances qui peuvent modifier les effets physiques et l'affinité chimique.

Quoi qu'il en soit, je pense que les expériences dont il me reste maintenant à donner un très-court aperçu à l'Académie, méritent d'être publiées sous forme de Note. J'espère pouvoir donner les développements plus tard. Le travail analytique, très-délicat et très-long, nous donnera la clef des actions étudiées; mais ce que je désire montrer, c'est l'analogie possible ou probable entre les faits cités pour certains phénomènes de la chimie inorganique et ceux qui s'observent dans mes expériences sur l'albumine.

On sait que plusieurs acides faibles ne précipitent pas l'albumine de ses dissolutions; mes expériences portent

surtout sur l'acide phosphorique trihydraté et l'acide acétique ; il n'en est plus de même dès l'instant que l'albumine se trouve en présence de sels qui semblent n'avoir aucune action chimique apparente sur elle ; les réactions changent, car l'acide acétique ainsi que l'acide phosphorique à 3 équivalents de base, et même quelques phosphates acides, la précipitent plus ou moins complétement.

Je ne connais qu'un seul cas où l'albumine soit précipitable par l'acide acétique, c'est lorsqu'elle est acidifiée par l'acide sulfurique dans le composé soluble désigné par Berzelius sous le nom de *sulfate d'albumine ;* quant à l'action de l'acide acétique sur l'albumine pure obtenue par le procédé de M. Wurtz, elle diffère complétement de celles dont il sera question plus loin.

Voici maintenant comment je prépare les dissolutions d'albumine salée : on délaye du blanc d'œuf dans son volume d'eau, on le filtre ; c'est ce que j'appellerai la *dissolution normale d'albumine*, d'une densité de 1 020 environ ; on sature le liquide filtré par les sels, en les ajoutant en excès dans le liquide albumineux ; puis on filtre une seconde fois pour séparer l'excès de sel. Je désigne sous le nom d'*albumine normale saturée*, le liquide provenant de cette seconde filtration ; l'albumine normale saturée de sel marin possède une densité de 1 200 environ.

Mes expériences ont été faites avec presque tous les sels qui sont sans action apparente sur l'albumine, ainsi que sur ceux qui commencent par la précipiter, mais dont les précipités sont solubles, soit dans un excès d'albumine, soit dans un excès de sel. Pour quelques sels de baryte, de chaux, de magnésie et d'ammoniaque, etc., on doit laisser l'albumine en excès ; car, en saturant, on la précipite par ces sels, s'ils ont été ajoutés en excès. Quand on veut examiner les réactions dans ce cas, on ajoute petit à petit la dissolution d'albumine normale jusqu'à ce qu'on obtienne la dissolution du précipité préalablement formé.

Je ne me prononce pas sur la nature des précipités obtenus; mais il paraîtra évident que l'on doit, dans la plupart des cas, admettre que l'albumine n'est précipitée que par suite d'une disposition physique particulière du liquide; que si quelquefois les précipités n'apparaissent pas de suite, dans des liqueurs étendues par exemple, l'agitation peut troubler ces liqueurs, comme cela se fait pour la précipitation, la cristallisation, la solidification, en un mot, des corps inorganiques, tels que l'eau, le sulfate de soude, le phosphore, etc.

Je ne crois pas devoir donner toutes les réactions de l'albumine normale saturée de sels, ni décrire toutes les dissolutions salées que j'ai employées; il me semble préférable de ne donner que le résumé des réactions principales.

L'acide phosphorique tribasique précipite l'albumine normale saturée de sels : quelques sels, entre autres le borax, le phosphate de soude, l'acétate de soude, l'acétate de potasse, font cependant exception à cette règle; mais en agitant le liquide avec une baguette, on le voit se troubler lentement par l'action mécanique.

Les dissolutions d'albumine avec d'autres sels sont toutes précipitées par l'acide phosphorique; ces précipités se dissolvent dans un excès d'acide phosphorique. La présence des sels permet donc de faire, avec l'albumine et l'acide phosphorique trihydraté, une expérience pour laquelle il faut, avec l'albumine normale, l'acide phosphorique monohydraté qui la précipite, et l'acide trihydraté qui dissout le précipité formé.

Les précipités se présentent sous la forme granulée.

Les phosphates acides agissent, en général, comme l'acide phosphorique.

L'acide acétique précipite l'albumine saturée de sels; le précipité formé ne se redissout pas sensiblement dans un excès d'acide acétique.

D'après la nature du sel, la concentration, etc., on ob-

tient des précipités granulés ou bien floconneux et s'agglomérant; ces précipités sont souvent solubles dans l'acide phosphorique trihydraté s'ils sont granuleux : à l'état floconneux, ils ne se dissolvent pas ou très-peu.

Quand un précipité formé par l'acide acétique ou par l'acide phosphorique a été dissous par ce dernier, l'acide acétique en excès le fait souvent apparaître de nouveau.

Les précipités formés par l'acide acétique en excès dans l'albumine saturée de sels, sont, en général, insolubles dans l'alcool, l'éther, les huiles, l'eau froide ou chaude, l'ammoniaque à chaud ou à froid, dans la potasse caustique à froid; à chaud, cette base les décompose. Les acides énergiques les attaquent; l'acide chlorhydrique concentré donne, après quelque temps de contact, la coloration violacée qu'il produit avec l'albumine, la caséine et la fibrine.

On sait que le sublimé précipite l'albumine naturelle; ce précipité est soluble dans un excès de sel, dans l'albumine, dans le sel marin, etc. Il était facile de prévoir que le sublimé ne précipiterait plus l'albumine quand celle-ci serait saturée par des chlorures, bromures et iodures alcalins; mais il produit toujours un trouble dans les chlorures des terres alcalines lorsqu'on l'emploie en excès : en général, ce précipité est facilement soluble dans un excès d'albumine saturée.

Si, dans le mélange d'albumine saturée de sel marin et de sublimé, on ajoute de l'acide phosphorique, il se forme un précipité qu'un excès d'acide redissout; avec l'acide acétique il se forme encore un précipité, mais un excès d'acide ne dissout pas le précipité formé.

Le sublimé précipite l'albumine en dissolution dans beaucoup d'autres sels, le phosphate, le sulfate, l'azotate de soude, le nitrate de potasse, le borax, le sulfate de potasse, etc. Ces précipités sont souvent solubles dans un excès d'albumine saturée de sel; l'acide phosphorique, l'ammoniaque, la potasse les dissolvent; un excès d'acide acé-

tique précipite toujours ces dissolutions, de façon à former un précipité permanent.

Les bases, en général, agissent sur les dissolutions d'albumine saturée de sels, comme sur l'albumine normale; il est bien entendu qu'on doit tenir compte de la composition des sels, les bases fortes, solubles, déplaçant les bases insolubles ou volatiles.

L'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, la créosote agissent sensiblement de la même façon sur les dissolutions d'albumine saturée de sels et d'albumine naturelle normale.

En général, les acides donnent des précipités, ou troublent les dissolutions étendues d'albumine saturée de sel plus facilement et plus visiblement que si l'on emploie des dissolutions d'albumine normale, étendues du même volume d'eau.

Le chlore, le brome, l'iode n'agissent pas toujours de la même manière; parfois le précipité se forme plus vite et plus facilement dans l'albumine saturée; d'autres fois, au contraire, il semble retardé.

Il résulte de ces faits, qu'en présence de divers sels, l'albumine présente des réactions particulières :

1°. Elle est rendue insoluble par des corps qui ne la précipitent pas; ces réactions sont encore très-sensibles avec des liqueurs étendues;

2°. Elle peut se redissoudre dans le corps qui l'a précipitée; souvent l'acide phosphorique dissout le précipité formé par l'acide acétique faible et non ajouté en excès;

3°. Elle n'est pas précipitée par des corps qui la précipitent ordinairement;

4°. Le précipité formé par l'acide acétique dans l'albumine salée est insoluble dans l'ammoniaque à froid, à chaud, insoluble dans la potasse concentrée à froid, insoluble dans l'alcool bouillant, dans l'eau.

Si la précipitation de l'albumine par l'acide acétique, dans les liquides salés, peut, jusqu'à un certain point, faire confondre cette matière avec la caséine, au moins cette confusion est-elle facile à éviter, comme l'ont fait MM. Guillot et Le Blanc dans leur travail sur la présence de la caséine dans le sang.

Il est évident que, pour arriver à des données irrécusables, il faudra répéter toutes ces expériences avec de l'albumine pure non mélangée des sels qu'on rencontre dans le blanc d'œuf ou le sérum.

On voit que ces résultats auraient, il y a quelques années, présenté un intérêt particulier dans la discussion des transformations des matières azotées; car ils détruisent en partie l'objection qu'on avait faite à M. Denis, lorsqu'il soutenait avoir transformé la fibrine en albumine en faisant digérer la fibrine, encore humide, avec du nitre et de la soude. On objectait que le corps formé dans la réaction n'était pas de l'albumine, parce qu'il était précipitable par l'acide acétique; or le nitre, ajouté à l'albumine, soit du blanc de l'œuf, soit du sérum, la rend précipitable, non-seulement par l'acide acétique, mais même par l'acide phosphorique tribasique.

M. Wurtz a parfaitement établi la présence de l'albumine dans les produits de la putréfaction de la fibrine; j'ai, de mon côté, examiné les produits solubles de la fibrine putréfiée. On y rencontre souvent un corps précipitable par l'acide acétique, soluble dans un excès de réactif; il paraîtrait donc que la fibrine peut se convertir aussi en caséine. M. Gluge avait, depuis longtemps déjà, fait une observation analogue.

Si, dans ces phénomènes de précipitation et de dissolution de l'albumine par les réactifs, quelques-uns doivent être attribués à des actions chimiques, il est incontestable que la constitution physique des liquides intervient, comme cela se présente pour le sulfure d'arsenic, etc.

Comment expliquer d'une autre façon l'intervention des sels?

Comment comprendre autrement cette précipitation provoquée par des corps qui ne précipitent pas l'albumine?

Il y a une expérience curieuse, du reste, qui vient à l'appui de cette hypothèse. On étend la dissolution normale d'albumine saturée de sel marin par de l'eau distillée, jusqu'à ce que l'acide acétique ne la précipite plus directement; on précipite, au contraire, la même quantité de dissolution normale saturée de sel marin par l'acide acétique, et l'on ajoute, après la précipitation, une quantité d'eau distillée, égale à celle qui avait servi à étendre la première dissolution. Dans ce second cas, le précipité ne se dissout plus dans la quantité d'eau qui l'empêche de se former dans le premier cas.

Si, d'après les expériences qui précèdent, je suis porté à admettre que la constitution physique particulière des liquides intervient dans la précipitation de l'albumine, celles qui suivent ne peuvent laisser le moindre doute sur l'intervention de l'agitation.

Quelquefois les liquides très-étendus mélangés restent limpides. Vient-on à les battre avec une baguette de verre, ils se troublent; on voit bientôt des parcelles fibreuses se former sous l'influence de l'agitation : au microscope, elles apparaissent sous des formes fibreuses très-nettement organisées. Ces fibres, se juxtaposant et se feutrant, donnent naissance à de véritables membranes. On a donc un phénomène comparable à la production des précipités minéraux sous l'influence de l'agitation.

La théorie de la préparation des œufs à la neige, de la mayonnaise, eût sans doute conduit à tous mes résultats.

Ces phénomènes ont dû être observés par les chimistes qui se sont occupés de l'albumine; il est étonnant qu'aucun d'eux n'en fasse mention. Quoi qu'il en soit, quand je crus m'apercevoir que l'agitation seule précipitait l'albumine,

la rendait insoluble, je fus amené à observer attentivement ce qui se passe lorsqu'on fouette du blanc d'œuf naturel ou salé, mais parfaitement filtré et limpide avant le battage.

Pour obtenir une dissolution très-limpide, soit d'albumine normale, soit d'albumine salée, il faut prendre quelques précautions : le bec de l'entonnoir doit toucher le fond ou les parois du vase destiné à recueillir le produit albumineux filtré; si, au sortir du bec de l'entonnoir, les gouttes tombent d'une certaine hauteur, on voit la dissolution limpide surnagée d'une ou de plusieurs membranes plus ou moins développées autour de la place où la goutte de liquide filtré tombe. Ces membranes étant si nettement organisées, j'attribuai leur présence au passage de cellules du blanc d'œuf à travers les pores du filtre; je fus bientôt détrompé.

En faisant passer un courant d'air dans une dissolution d'albumine normale salée, mais assez étendue pour que la mousse ne sorte pas de l'éprouvette, je vis cette mousse se transformer en un corps solide, insoluble dans l'ammoniaque, la potasse, l'eau, les acides étendus.

Ce corps était organisé.

Je me fis de suite deux objections : la dessiccation produite par le courant d'air, l'action de l'oxygène sur l'albumine pouvaient compliquer le phénomène.

La première difficulté fut levée en saturant de vapeur d'eau l'air destiné à produire le barbotement; le même corps se produisit avec un gaz qui ne pouvait enlever l'eau à la mousse produite. Je crus avoir levé les deux objections à la fois, en enfermant une dissolution d'albumine normale saturée de sel marin et étendue de deux fois son volume d'eau, dans un flacon à l'émeri parfaitement bouché. Après vingt-quatre heures de secousses imprimées au flacon, il s'était produit une quantité très-considérable de matière insoluble. L'air du flacon était resté sensiblement intact; or, dans ce

cas, l'évaporation était impossible. On reconnaissait, du reste, parfaitement des fibres organisées et des granulations dans la matière insoluble.

Bien que cette expérience me parût concluante, je voulus cependant essayer un gaz inerte; j'employai l'hydrogène purifié par la potasse caustique, mais saturé d'eau avant de passer dans la dissolution albumineuse : l'expérience réussit parfaitement. Comme l'air déplacé de l'eau par l'hydrogène pouvait intervenir, je fus conduit à l'expérience suivante, parce que la membrane se formait très-lentement, et qu'on aurait pu attribuer sa formation à la présence de la petite quantité d'air qui pouvait souiller l'hydrogène.

Un grand flacon de Woulf portait, à une de ses tubulures, un tube recourbé à deux branches; la première, terminée par un robinet, permettait d'envoyer l'hydrogène dans les appareils de purification et ensuite dans la matière; la seconde branche, munie d'un bouchon, permettait de laisser perdre l'hydrogène au besoin. L'hydrogène, purifié par la méthode employée par M. Dumas, était saturé de vapeur d'eau en passant sur une longue colonne de ponce mouillée : de là il passait dans la dissolution, au sortir de laquelle il était séparé de l'air en traversant une couche d'eau. Chaque fois qu'on changeait l'eau du flacon générateur de l'hydrogène, on laissait perdre beaucoup de gaz; on ne permettait le barbotement que lorsqu'on pouvait supposer l'air entièrement déplacé. L'expérience réussit encore dans ces conditions.

Je pris beaucoup moins de précaution en essayant l'acide carbonique; je me contentai de le laver dans de l'eau tenant du marbre en suspension, ou bien sur une longue colonne de bicarbonate de soude sec : les membranes se formèrent parfaitement. En empêchant la formation abondante de la mousse, et faisant surnager le liquide albumi-

neux par une forte couche d'huile, l'albumine fut encore rendue insoluble.

Je dois avouer franchement que lors de ces premières observations, soit chimiques, soit microscopiques, je ne cessai de jeter du doute sur la réalité de mes expériences. Comment concevoir que des mouvements, des secousses, de simples barbotements de gaz à travers les dissolutions d'albumine soient capables d'amener non-seulement des changements physiques et chimiques, mais qu'ils puissent même nous présenter cette albumine sous une forme organisée analogue à celle de certains tissus vivants?

Et cependant je ne trouve pas d'autres explications plausibles.

L'expérience suivante tranche quelques objections encore.

Je desséchai dans le vide sec, imparfait toutefois, pour ne pas faire trop fortement mousser la liqueur, une dissolution d'albumine normale saturée de sel marin. Je finis par la maintenir, pendant plusieurs jours, dans le vide parfait et sec. La dessiccation était complète; le sel marin avait complétement cristallisé. Reprise par l'eau, cette masse fut dissoute en entier, et fournit une membrane volumineuse et très-belle sous l'influence d'un courant d'acide carbonique.

De l'albumine normale, saturée de plusieurs sels, abandonnée à l'air, se dessèche; le tout se redissout ensuite dans l'eau. Il suffit très-souvent de prendre une partie de cette dissolution parfaitement limpide, et de la battre pendant quelques instants avec une baguette de verre pour la voir se troubler et donner de petites membranes parfaitement organisées.

Toutes les objections me semblaient levées; il ne me restait plus qu'à prouver que l'albumine se solidifie, se dédouble, change de nature en un mot, en opérant les secousses dans le vide.

J'introduisis des dissolutions limpides d'albumine normale ou d'albumine normale saturée de sels, mais parfois étendues d'eau, dans des ballons et dans des tubes effilés mis en communication avec la machine pneumatique; après avoir extrait tout l'air, on faisait bouillir les dissolutions pendant quelque temps en continuant à faire le vide, puis on bouchait la partie effilée à la lampe. On obtenait ainsi un marteau d'eau très-parfait au moyen de la dissolution albumineuse. La dissolution, limpide d'abord, se troublait déjà après quelques secousses; la quantité de précipité formée et apparente était, on peut le dire, en raison du nombre de secousses ou mouvements imprimés à l'appareil.

D'après ce qui précède, il paraît démontré que l'albumine se solidifie par une simple agitation de sa dissolution; si, dans la plupart des cas, la matière solidifiée se présente sous la forme d'un tissu organisé, il faut ajouter de suite que, d'après les conditions différentes dans lesquelles on se place, cette forme subit quelques modifications, soit par la manière dont les secousses sont données, soit par la nature du gaz, et même par la nature de la dissolution, sa densité, son contenu en sels divers ou matières organiques, par l'état de saturation du liquide, qui peut être neutre, alcalin ou acide, par la température, etc., etc.

Ces premières expériences doivent donc non-seulement être répétées, mais variées en variant les conditions elles-mêmes; ainsi l'aspect des membranes change en les préparant dans des liquides préalablement troublés par des réactifs, ou bien dans lesquels on provoque le dépôt de précipités granulés pendant leur formation.

Mon illustre collègue, M. Gluge, a bien voulu se charger de compléter mes observations microscopiques; voici, du reste, la Note qu'il m'a remise à ce sujet:

« L'étude des changements que les matières albuminoïdes » subissent dans leur forme sous l'influence des agents physiques » et chimiques, pourra seule nous mettre sur la voie pour déter- » miner les conditions qui interviennent dans la transforma- » tion de ces substances en tissus. Je me contenterai, pour le » moment, de constater les points résultant de l'observation mi- » croscopique de l'albumine solidifiée et de la fibrine préparée » par les procédés de M. Melsens.

» L'albumine du blanc de l'œuf solidifiée par des actions mé- » caniques ressemble aux fausses membranes et même aux sé- » reuses. Elle se présente sous la forme de membranes couvertes » de granulations de $\frac{1}{2}$ à 1 millimètre de diamètre, blanches, » demi-transparentes, épaisses de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ millimètre, assez élas- » tiques.

» Avec un grossissement de 300 fois, on distingue une sub- » stance amorphe finement ponctuée, dans laquelle se trouvent » des fibres, tantôt isolées, tantôt réunies en faisceaux, cylindri- » ques ou aplaties, ondulées ou droites, semblables aux fibres » du tissu cellulaire, le plus souvent faciles à isoler et élastiques, » *Pl. I, fig.* 1. Leur diamètre varie de $\frac{1}{800}$ à $\frac{1}{400}$ de millimètre; » rarement on voit des fibres analogues aux bandes cylindriques, » larges et très-transparentes, qu'on rencontre si souvent dans la » fibrine, *fig.* 1, *a*.

» Au milieu de ces faisceaux fibreux, on voit les granulations, *x*, » composées de petits globules de $\frac{1}{400}$ à $\frac{1}{800}$ de millimètre, et » renfermant quelques bulles d'air. Ces globules sont quelquefois » très-régulièrement groupés, et forment alors des masses arron- » dies, *fig.* 1, *x*.

» L'aspect fibreux de l'albumine solidifiée diffère de celui que » possède l'albumine transformée en pellicules minces opaques, » beaucoup moins élastiques, obtenues par le procédé d'Ascherson » (mélange d'huile et d'albumine). Ces dernières présentent des » plis, et non des fibres bien développées; elles sont plutôt for- » mées par de très-petits grains, *fig.* 3.

» Je ferai remarquer encore que les fibres observées par Du- » trochet dans l'albumine coagulée par l'action de la pile, dif- » fèrent entièrement des fibres mentionnées; ce ne sont que des

» bandes plus ou moins larges, irrégulières et granulées, formées » de molécules irrégulières ou arrondies. On sait que Dutrochet » les croyait de nature musculaire, mais qu'il revint plus tard de » son erreur. Du reste, l'albumine coagulée qu'on obtient ainsi » forme des flocons et non des membranes.

» J'ai examiné plusieurs préparations différentes d'albumine » solidifiée par notre collègue. Sans entrer dans trop de détails » pour le moment, je me contente de noter encore quelques » particularités.

» L'albumine solidifiée qu'on obtient par des secousses dans » le vide en faisant un marteau d'eau avec des dissolutions albu- » mineuses, est formée de grains floconneux; on y trouve des » fibres, mais la matière amorphe ou finement granulée prédomine. » Le diamètre des plus petites de ces granulations varie de $\frac{1}{8}$ à $\frac{1}{24}$ » de millimètre. Elles sont presque sphériques, et formées uni- » quement de petites molécules assez distinctes, irrégulières ou » arrondies, et réunies ensemble par une substance amorphe.

» La dissolution normale d'albumine se distingue par ses » membranes très-transparentes, imitant parfaitement les fais- » ceaux et les fibres du tissu cellulaire, et formant des aréoles » comme ce dernier.

» Dans l'albumine normale saturée de sel marin, on rencontre » des flocons d'un blanc jaune, très-mous, sans élasticité; ils sont » formés de membranes opaques, amorphes, ou composés de » fibres cylindriques, isolées ou réunies en faisceaux; ces fibres » sont très-fines, ondulées, et de $\frac{1}{600}$ de millimètre.

» L'albumine normale saturée de sel marin étendu d'eau, mais » troublée légèrement par un mélange d'acides phosphorique et » acétique, forme des membranes comme celles dessinées, *fig.* 1; » seulement on y remarque des agglomérations très-remarquables » des globules albuminoïdes de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{25}$ de millimètre, rappelant » la forme des globules agglomérés, semblables à des mûres (glo- » bules composés, globules granuleux), quoique imparfaitement.

» La fibrine obtenue par le procédé de M. Melsens ne res- » semble en rien à celle due aux procédés ordinaires. Ce sont des » filaments cylindriques ou aplatis, formant un *lacis* membra-

» neux, doués d'une plus grande élasticité que l'albumine soli-
» difiée, très-blancs, et qui se présentent au microscope avec
» un aspect quelquefois très-variable. Tantôt on distingue seu-
» lement des molécules formant un *lacis* irrégulier de stries, et
» renfermant des globules de sang décolorés (dont on reconnaît
» toujours une certaine quantité, même dans la fibrine la mieux
» préparée); tantôt ce sont des fibres fusiformes ou des stries
» réunies à la forme précédente; tantôt enfin on trouve des
» fibres rappelant la structure du tissu tendineux, la forme on-
» dulée de ses faisceaux, et la structure de certaines tumeurs
» fibreuses à fibres fusiformes. Les *fig.* 4, *a*, *b*, *c* représentent
» les formes dans l'ordre dans lequel je viens de les décrire,
» vues avec un grossissement de 400 fois. *a b* provient du sang
» artériel du même chien et de la même préparation. Il est donc
» évident qu'une action mécanique dans la préparation du sang a
» pu seule déterminer cet aspect différent. La *fig.* 4, *c*, repré-
» sente la fibrine qui provient du sang veineux du cheval. Les
» trois figures sont loin de reproduire toutes les formes que l'ac-
» tion mécanique peut faire prendre à la fibrine. Je me propose
» de revenir plus tard sur ce sujet, en décrivant la fibrine ob-
» tenue d'après les différents procédés employés par notre hono-
» rable confrère.

» Par la décomposition, la fibrine se liquéfie de nouveau,
» et forme un liquide d'un gris noirâtre et sale, dans lequel se
» trouvent une quantité considérable de petits globules albumi-
» noïdes et des globules de graisse; l'acide azotique détermine un
» précipité considérable que l'acide acétique redissout. Les glo-
» bules qui résultent de la décomposition de la fibrine sont sem-
» blables à ceux de l'albumine décomposée, représentés *fig.* 2.

» L'acide acétique gonfle la fibrine, la transforme en une sub-
» stance gélatineuse vitreuse, et fait disparaître ses fibres, parce
» que la masse devient transparente et semblable au cristallin;
» mais les fibres reparaissent en ajoutant de l'acide azotique. »

J'ai cherché à former des membranes ou à solidifier l'albumine prise dans différents liquides albumineux retirés des animaux et des végétaux.

On ne réussit pas avec l'albumine du sang, soit que celui-ci ait été abandonné à la coagulation spontanée, soit qu'il ait été battu pour en séparer la fibrine. Cette expérience tendrait à faire admettre l'existence de plusieurs matières coagulables par la chaleur, et peut-être même à supposer que, dans le blanc d'œuf, l'albumine se trouve à cet état coulant particulier que la fibrine affecte dans le sang. On sait que l'éther se comporte différemment avec le sérum et l'albumine du blanc d'œuf; M. Wurtz n'a jamais pu préparer convenablement l'albumine pure en employant le sérum du sang.

Il est très-étonnant de voir l'albumine du sang donner des résultats négatifs; cependant ces expériences sont remarquables, en ce sens que si l'on admettait que la mousse, qui se forme par l'agitation, intervient nécessairement dans le phénomène, l'objection tomberait, car le sérum mousse aussi fortement que le blanc d'œuf.

L'expérience ne réussit pas avec la vitelline impure, même souillée d'albumine, c'est-à-dire du jaune d'œuf délayé dans l'eau.

Le mélange des matières albumineuses coagulables par la chaleur provenant de la putréfaction de la fibrine, reste d'une transparence parfaite après une agitation très-prolongée.

Si l'on ne réussit pas à provoquer la formation de membranes avec les liqueurs albumineuses que je viens de citer, au moins, lorsqu'on les sature de différents sels, elles précipitent abondamment par l'acide acétique, etc.

Soumise aux chocs dans les mêmes conditions, la liqueur spermatique, préalablement délayée dans l'eau et filtrée, ne se trouble pas.

Avant de terminer, il me reste une dernière observation à faire.

La transformation de l'albumine en un corps insoluble organisé résulte-t-elle d'un état isomérique ?

Est-elle la conséquence d'un dédoublement de cette matière en plusieurs matières nouvelles?

L'expérience seule décidera ces questions : en attendant, qu'on me permette de donner au corps nouveau que j'ai découvert, un nom qui n'entraîne à aucune hypothèse, qui a l'avantage de rappeler la structure organisée de la matière en rappelant ses principales propriétés; je le nommerai donc, *tissu cellulaire artificiel.*

SUR QUELQUES PRODUITS DE L'ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ACIDE CITRACONIQUE;

PAR M. SAM. BAUP,
Chimiste, à Lausanne.

Lu à la Société vaudoise des Sciences naturelles, le 4 juin 1851.

M. le professeur Gottlieb vient de publier un premier Mémoire sur les acides isomères (1), dans lequel il décrit un nouvel acide, formé par la réaction de l'acide azotique très-faible sur l'acide citraconique; l'acide azotique concentré lui a fourni plusieurs autres produits qu'il promet de faire connaître plus tard.

M'étant occupé de ce sujet, il y a déjà quelque temps, en examinant l'action de l'acide azotique sur plusieurs acides organiques, j'avais reconnu, qu'étendu de quatre fois son poids d'eau, l'acide azotique transformait l'acide citraconique en un acide nouveau, isomère avec ce dernier; mais que, concentré, il exerçait une action très-énergique sur l'acide citraconique, et qu'il donnait alors, entre autres produits, un liquide oléagineux, duquel je retirai deux corps, qui m'ont paru nouveaux et dont j'avais com-

(1) *Beitræge zur Kenntniss der isomeren Sæuren,* dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie,* 2e série, tome I, page 265.

mencé l'étude, quand le manque de matière et de temps vint m'obliger à suspendre ces recherches. Le travail de M. Gottlieb étant intervenu, j'ai cru ne pas devoir reprendre le mien, mais extraire de mes anciennes observations celles qui sont encore inédites, et les donner ici comme contribution, ou simplement comme faisant suite à son travail.

M. Gottlieb a assigné au nouvel acide les propriétés suivantes : il est peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble à chaud; il cristallise en fines aiguilles; soluble dans l'alcool, fusible à 208 degrés en un liquide incolore; se sublime à quelques degrés au delà sans décomposition; après avoir été fondu, il prend une texture cristalline par le refroidissement; sa vapeur est piquante et provoque la toux; sa composition est celle de l'acide citraconique. La seule combinaison de cet acide, le sel argentique, dont il donne l'analyse, corrobore cette manière de voir.

Aux propriétés ci-dessus j'ajouterai les suivantes : cet acide, que j'avais nommé *citracartique* (1), est soluble dans 38 parties d'eau à 14 degrés, et dans 29 seulement à 22 degrés. A cette dernière température il se dissout dans 2,6 parties d'alcool de 88 centièmes. Il est soluble aussi dans l'éther sulfurique. Par la cristallisation dans l'alcool, on l'obtient en prismes transparents comprimés.

Il peut se sublimer déjà avant d'entrer en fusion. Chauffé dans une cuiller de platine et allumé, il brûle avec une flamme bleue, sans laisser de traces charbonneuses.

La solution d'acide citracartique est précipitée en blanc par le sous-acétate plombique et par le nitrate mercureux; en flocons roux, par le chlorure ferrique. L'acétate plombique y produit une cristallisation au bout d'un moment.

La solution d'un citracartate est précipitée par le ni-

(1) De *citraconique* et de *ars, artis* (comme dans le mot *aspartique*). M. Gottlieb l'a nommé *mésaconique*; je lui conserverai ici le nom de *citracartique*, qui rappelle son origine et son mode de production.

[illegible] et le chlorure mer-

[illegible] isomère avec l'acide citraco-
[illegible] aussi avec l'acide itaconique
[illegible] lipique.
[illegible] des combinaisons de cet acide que

[illegible] *assique.* — Le sel neutre est très-déli-
[illegible] sel cristallise en petits feuillets micacés;
[illegible] quelques parties d'eau, peu soluble dans l'alcool.
[illegible] *sodique.* — Le sel neutre n'a pu être ob-
[illegible] staux. Le bisel cristallise en petits prismes rhom-
[illegible], inaltérables à l'air.
[illegible] *urtate ammonique.* — Le sel neutre est incristal-
[illegible]. Le bisel est en très-petits prismes terminés par un
[illegible]ement à trois facettes; soluble dans 8 parties d'eau à
[illegible] degrés. Par la neutralisation, j'ai obtenu les nombres
[illegible],3 et 145 pour son équivalent. La composition de ce
bisel peut être établie comme suit :

1 équiv. d'ammoniaque. . . .	17	11,56
2 équiv. d'acide.	112	76,19
2 équiv. d'eau.	18	12,25
	147	100,00

Citracartate barytique. — Le sel neutre est en cristaux prismatiques, transparents, quadrangulaires, comprimés ou en tables quadrangulaires, inaltérables à l'air; mais lorsque celui-ci est très-sec, ou lorsqu'ils ont été exposés à une légère chaleur, ils s'effleurissent; ils reprennent à l'air libre leur eau de cristallisation. En le décomposant par la chaleur, il se boursoufle jusqu'à occuper près de cinq fois son volume primitif.

2^{gr},411 de ce sel ont perdu par la dessiccation 0,508 d'eau ou 21,07 pour 100, et par la calcination ils ont donné 1,407 de carbonate barytique ou 45,35 pour 100 de baryte.

2gr,259 de ce sel ont perdu 0,482 d'eau ou 21,34 pour 100, et ont donné 1,320 de carbonate ou 45,39 pour 100 de baryte.

2gr,134 de ce sel ont perdu 0,451 d'eau ou 21,13 pour 100, et laissé 1,248 de carbonate ou 45,43 pour 100 de baryte.

La composition calculée de ce sel neutre est donc :

1 équiv. de baryte.....	76,6	45,44
1 équiv. d'acide.....	56,0	33,21
4 équiv. d'eau.....	36,0	21,35
	168,6	100,00

Le *bicitracartate barytique* est en petits cristaux inaltérables à l'air.

1gr,448 de ce bisel ont donné par la calcination 0,683 de carbonate barytique ou 36,64 pour 100 de baryte.

1gr,347 de ce bisel ont donné 0,638 de carbonate ou 36,79 pour 100 de baryte.

D'après le calcul :

1 équiv. de baryte.....	76,6	37,07
2 équiv. d'acide.....	112,0	54,21
2 équiv. d'eau.....	18,0	8,72
	206,6	100,00

Citracartate calcique. — En cristaux aciculaires très-petits, formant, par leur réunion, des croûtes blanches, fibreuses ; soluble dans 16 $\frac{1}{2}$ parties d'eau à 20 degrés ; insoluble dans l'alcool.

Il ne perd son eau de cristallisation qu'à une température un peu élevée, et la reprend à l'air. Décomposé par la chaleur, il se boursoufle moins que le sel barytique.

1gr,009 de sel calciné à blanc ont donné 0,304 de chaux ou 30,13 pour 100.

Sa composition calculée est :

1 équiv. de chaux.....	28	30,11
1 équiv. d'acide.....	56	60,21
1 équiv. d'eau.....	9	9,68
	93	100,00

Citracartate plombique. — Sel neutre, obtenu en mêlant des solutions d'un citracartate neutre avec de l'acétate plombique; le précipité blanc caillebotté, qui d'abord apparaît, se transforme peu à peu en petits cristaux. Si les solutions sont très-étendues, le sel se dépose lentement en très-petits cristaux transparents, qui sont des prismes courts, comprimés.

$0^{gr},922$ de sel desséché ont laissé après calcination un résidu pesant 0,579 contenant encore 0,485 de plomb métallique; donc $0^{gr},61623$ d'oxyde plombique ou 66,83 pour 100.

$1^{gr},141$ du même sel ont laissé un résidu de 0,723 contenant 0,486 de métal; donc $0^{gr},76031$ d'oxyde ou 66,63 pour 100.

L'eau chassée du sel par la dessiccation a été de 7,9 à 8,2 pour 100; mais, comme le nombre d'équivalents est fractionnaire, et qu'il est possible que le sel ait été effleuri, je ne donnerai que la composition du sel anhydre ou desséché:

1 équiv. d'oxyde plombique...	112	66,67
1 équiv. d'acide.....	56	33,33
	168	100,00

Le *bisel*, préparé en ajoutant de l'acétate plombique à de l'acide citracartique; selon l'état de dilution ou de concentration des liqueurs, il se dépose plus ou moins vite en petits cristaux prismatiques, terminés de chaque côté par un pointement. Exposé à la chaleur, il se boursoufle en se décomposant, ce que ne fait pas le sel neutre.

1 gramme de ce bisel a laissé par la calcination un résidu pesant 0,457 dont 0,246 de métal, soit 0,4790 d'oxyde ou 47,90 pour 100.

1 équiv. d'oxyde plombique..	112	48,07
2 équiv. d'acide.....	112	48,07
1 équiv. d'eau.....	9	3,86
	233	100,00

Sel basique. — L'acétate triplombique, versé dans la solution d'un citracartate neutre, y produit un précipité floconneux ou pulvérulent qui, après quelque temps, diminue beaucoup de volume. Ce sel basique perd environ 6 pour 100 d'eau par la dessiccation avant de jaunir.

1 gramme de ce sel a donné un résidu de 0,678 dont 0,592 de métal, soit $0^{gr},7235$ d'oxyde ou 72,35 pour 100.

D'après cette seule expérience, on pourrait admettre dans ce sel 2 équivalents d'oxyde de plomb et 3 d'eau sur 1 d'acide, et le considérer comme citracartate biplombique.

Citracartate cuivrique. — En mêlant des solutions d'acétate cuivrique et d'acide citracartique; selon l'état de concentration, il se dépose plus ou moins promptement de très-petits cristaux granuleux, bleu de ciel intense : c'est le sel neutre.

1 gramme de ce sel, séché à l'air, a donné par la calcination 0,348 d'oxyde cuivrique ou 34,80 pour 100.

$0^{gr},528$ du même sel ont perdu par la dessiccation 0,082 d'eau ou 15,53 pour 100; et ont laissé après la calcination 0,185 d'oxyde cuivrique ou 35,03 pour 100.

On peut donc admettre, pour ce sel, la composition suivante :

1 équiv. d'oxyde cuivrique..	40	35,09
1 équiv. d'acide.....	56	49,15
2 équiv. d'eau.....	18	15,79
	114	100,00

Par la décomposition d'un citracartate neutre, au moyen de l'acétate ou du sulfate cuivrique, on obtient, en même temps que le sel neutre ci-dessus, un sel basique, vert-de-gris pâle, très-efflorescent à l'air.

Le produit oléagineux obtenu par l'action de l'acide azotique concentré sur l'acide citraconique, et dont j'ai fait mention plus haut, se transforme, par le refroidissement, en une masse cristalline jaunâtre, laquelle, étant bouillie avec de l'eau, répand une odeur aromatique approchant de

celle de la menthe, et donne au liquide une saveur sucrée.

Après une ébullition prolongée avec de nouvelle eau, cette masse cristalline a été traitée à chaud par de l'alcool de 88 centièmes, qui a fourni, par le refroidissement, deux matières blanches cristallines, que leur différence de solubilité m'a permis de séparer. Je les distinguerai provisoirement par les noms adjectifs *eulyte* et *dyslyte* (facilement et difficilement solubles). Ces matières nitreuses sont blanches ou incolores, sans odeur ni saveur.

La *matière eulyte* cristallise dans l'alcool en prismes blancs striés, à éclat satiné; dans l'éther sulfurique, elle se dépose en petits cristaux transparents, très-brillants. L'alcool à 88 centièmes la dissout facilement à chaud; à 10 degrés, il en faut 170 parties pour la tenir en solution. L'eau n'en dissout, à la même température, que la dix-millième partie de son poids. Jetée dans l'eau bouillante, elle s'y fond en globules transparents; si, après le refroidissement, les globules restent mous et transparents, il suffit de les toucher pour les rendre sur-le-champ opaques et durs. Après avoir été fondue, la matière eulyte se concrète, par le refroidissement, en une masse cristalline lamellaire : propriété qu'elle perd, si l'action de la chaleur est prolongée. En augmentant la chaleur, elle se volatilise entièrement, en répandant une odeur analogue à celle de l'amyrine. Si on la chauffe dans un tube, on aperçoit des vapeurs rouges nitreuses; allumée, elle brûle avec flamme. L'acide sulfurique concentré la dissout à l'aide de la chaleur; la plus grande partie cristallise par le refroidissement.

La *matière dyslyte* cristallise dans l'alcool en aiguilles fines, brillantes, transparentes, qui sont des prismes à quatre pans très-fragiles. Elle cristallise aussi en aiguilles de la dissolution dans l'éther sulfurique. A 10 degrés, il faut près de 2200 parties d'alcool de 88 centièmes pour en dissoudre une de matière dyslyte, et seulement 1500 parties d'alcool de 97 centièmes à la même température. On peut dire qu'elle est insoluble dans l'eau, puisque, à 10 degrés, il en faut en-

viron 24000 parties pour la dissoudre. Elle ne se fond pas dans l'eau bouillante; cependant, après le refroidissement de l'eau, on y aperçoit, au moyen de la loupe, un léger dépôt de fort petits cristaux aiguillés. Fondue en un liquide incolore, elle se transforme, par le refroidissement, en prismes brillants, lors même qu'on prolonge la fusion assez longtemps. Elle se volatilise entièrement en petits cristaux transparents, en répandant une odeur particulière, comme de cumin et de menthe. Elle se dissout aussi dans l'acide sulfurique.

RECHERCHES SUR LES DILATATIONS;

PAR M. J.-ISIDORE PIERRE,

Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 13 octobre 1851.

SIXIÈME MÉMOIRE.

Dans une série de Mémoires que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie dans les séances du 6 octobre 1845, du 31 août 1846, du 27 septembre 1846, 9 novembre 1846, 21 juin 1847 et 7 septembre 1850, j'ai déjà donné le résultat de mes études expérimentales sur la dilatation d'un assez grand nombre de substances liquides, et j'ai décrit les méthodes d'observations que j'ai suivies, ainsi que les procédés de préparation et de purification des substances destinées à ces recherches.

Cette description minutieuse avait pour but de rendre plus facilement possible une discussion sérieuse des résultats.

Dans le travail dont j'ai l'honneur de soumettre aujourd'hui les résultats au jugement de l'Académie, j'ai examiné un certain nombre de substances liquides appartenant à diverses séries de composés d'origine organique.

Le nombre de ces substances n'est pas aussi grand que je

l'aurais voulu; mais diverses causes m'ont forcé d'interrompre si souvent ce travail, que j'ai dû, malgré moi, lui imposer des limites beaucoup plus restreintes que celles que je lui avais primitivement assignées.

Quoique je sois encore loin d'avoir rempli le cadre que je m'étais tracé, l'ensemble de ces recherches présente déjà un total de *quarante-quatre* liquides préparés et purifiés avec soin.

L'examen dont ces substances ont été l'objet pourra déjà, du moins je l'espère, fournir à la physique et à la philosophie chimique quelques données utiles, quelques documents relatifs aux diverses théories physico-chimiques ayant pour objet les propriétés moléculaires des corps.

D'autres expérimentateurs, mieux favorisés sous le rapport de la santé, des loisirs, des ressources de toute nature, viendront sans doute continuer, compléter, perfectionner ces travaux auxquels je m'estimerai toujours heureux d'avoir pris une part consciencieuse.

Les substances dont l'étude fait l'objet de ce Mémoire peuvent être partagées en six séries, dont la première comprend des composés à radical méthylique; la deuxième, des composés chlorés, dérivés du chlorure de méthyle par substitution; la troisième, un composé à radical d'éthyle, le sulfure; la quatrième, des composés à radical amylique; la cinquième, des composés chlorés, dérivés de la liqueur des Hollandais par substitution; enfin, la sixième comprend le protochlorure de carbone et le térébène.

§ I. — *Composés à radical de méthyle.*

Bisulfure de méthyle. — Ce produit m'a été confié par M. Cahours, qui venait de le préparer, et qui avait trouvé pour sa composition élémentaire :

Carbone.....	25,46
Hydrogène.....	6,35
Soufre.....	67,90

tandis que la formule

$$C_2 H_3 S_2$$

exigerait :

Carbone.....	25,53
Hydrogène.....	6,38
Soufre.....	68,09

nombres presque identiques avec les résultats de l'analyse.

Le bisulfure de méthyle, dans cet état de pureté, est un liquide parfaitement limpide, incolore, doué d'une odeur de choucroûte extrêmement forte. Il bout à 112°,1, sous la pression de 743^{mm},8; mais, pour que son ébullition soit bien régulière, il est nécessaire de mettre au fond de la cornue quelques bouts de fils de platine, ou, mieux encore, un mélange de bouts de fils de platine et de fils de verre très-fins. On s'exposerait, en négligeant cette précaution, à des soubresauts accompagnés de variations assez considérables de température.

Ces variations s'élèvent quelquefois à 5 ou 6 degrés.

Le poids spécifique du bisulfure de méthyle à o degré, est 1,06358. Exposé à un froid de — 18°,5, il ne perd rien de sa fluidité ni de sa limpidité.

Voici les résultats obtenus par l'examen de sa dilatation :

Première série d'observations.

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉRO des observations	NUMÉRO du thermomètre.
o 0,00	1,000 000 000	"	
12,91	1,013 323 355	1	A
36,40	1,039 288 310	2	
77,97	1,089 794 529	3	
Seconde série d'observations.			
58,12	1,064 841 516	4	
77,94	1,089 758 980	1	A
96,57	1,114 641 938	2	
111,14	1,135 023 710	3	

La formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0{,}001\,017\,048\,783.t + 0{,}000\,001\,576\,062\,206.t^2 + 0{,}000\,000\,001\,907\,157.t^3$$

représente assez bien l'ensemble de ces résultats de l'expérience.

En égalant à zéro la première dérivée du second membre de cette équation, on obtient une équation du second degré dont les racines sont imaginaires, ce qui paraît indiquer l'absence d'un maximum de densité. L'observation directe de la marche d'un thermomètre construit avec cette substance s'accorde avec cette indication de la formule, lorsqu'on fait lentement varier la température depuis — 18 degrés jusqu'à 111°14.

Si l'on calcule, pour diverses températures, le coefficient de la dilatation absolue du bisulfure de méthyle, on trouve qu'il subit, de — 25 à 112°,1, une variation de plus de 50 pour 100 de sa valeur à la plus basse de ces températures. Ainsi,

A — 25°	ce coefficient a pour valeur..	0,000	941 822
A 0°	»	0,001	017 049
A 100°	»	0,001	337.982
A 112°,1	»	0,001	440 298

J'ai calculé, de 5 en 5 degrés, les volumes du bisulfure de méthyle, depuis — 25 degrés jusqu'à 112°,1 :

1°. En prenant pour unité son volume à 0 degré;

2°. En prenant pour unité son volume à 112°,1, température de son ébullition.

Tableau des volumes du bisulfure de methyle, de 5 en 5 degrés, depuis — 25 degrés jusqu'à 112°,1, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME
—25°	0,975 529 118	25°	1,026 441 058	75,0	1,085 952 589
—20	0,980 274 192	30	1,031 981 412	80,0	1,092 461 177
—15	0,985 092 444	35	1,037 569 161	85,0	1,098 867 447
—10	0,989 985 211	40	1,043 325 708	90,0	1,105 690 800
— 5	0,994 953 911	45	1,049 132 510	95,0	1,112 478 758
0	1,000 000 000	50	1,055 032 309	100,0	1,119 372 657
5	1,005 124 891	55	1,061 024 573	105,0	1,126 371 986
10	1,010 330 001	60	1,067 120 697	110,0	1,133 477 340
15	1,015 616 782	65	1,073 290 785	112,1	1,136 503 214
20	1,020 986 658	70	1,079 582 408	"	"

Volumes du bisulfure de méthyle, calculés de 5 en 5 degrés, depuis 112°,1 jusqu'à — 22°,9, en prenant pour unité son volume à 112°,1.

TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.
112,1	1,000 000	62,1	0,941 234	12,1	0,890 957
107,1	0,995 [illegible]	57,1	0,936 [illegible]	7,1	0,886 [illegible]
102,1	0,990 [illegible]	52,1	0,930 [illegible]	2,1	0,881 [illegible]
97,1	0,985 [illegible]	47,1	0,925 [illegible]	— 2,9	0,876 [illegible]
92,1	0,979 [illegible]	42,1	0,919 [illegible]	— 7,9	0,871 [illegible]
87,1	0,974 [illegible]	37,1	0,913 [illegible]	— 12,9	0,866 [illegible]
82,1	0,968 [illegible]	32,1	0,907 [illegible]	— 17,9	0,861 [illegible]
77,1	0,962 [illegible]	27,1	0,901 [illegible]	— 22,9	0,855 [illegible]
72,1	0,956 [illegible]	22,1	0,895 [illegible]	"	"
67,1	0,950 [illegible]	[illegible]	[illegible]	"	"

Sulfocyanure de methyle.

Je dois encore à l'obligeance de M. [illegible] de sulfocyanure de méthyle [illegible] tillée même [illegible] température [illegible]

suivante :

Carbone	33,18
Hydrogène.....	4,18
Soufre.....	43,60
Azote.....	19,04

composition presque mathématiquement identique avec celle qu'on déduirait de la formule

$$C_2H_3, AzC_2S_2,$$

car celle-ci donnerait :

Carbone.....	32,87
Hydrogène.....	4,11
Soufre.....	43,84
Azote.....	19,18

J'ai trouvé 132°,86 pour la température d'ébullition du sulfocyanure de méthyle, sous la pression de 757^{mm},21, et pour son poids spécifique à 0 degré, 1,08794. A — 20°,7, il ne paraît rien perdre de sa fluidité ni de sa limpidité.

Les observations faites pour en suivre la dilatation ont duré trois jours. Les observations 1, 2 et 3 ont été faites le premier jour; les observations 4 et 5 le deuxième jour; 6 et 7 le troisième jour.

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉRO de l'observation.	NUMÉRO du thermomètre.
0			
0	1,000 000 000	"	
10,77	1,010 607 871	7	
41,44	1,042 851 935	1	
68,16	1,075 677 769	2	
93,37	1,108 885 395	3	37
99,79	1,117 532 387	6	
109,71	1,131 482 467	4	
126,39	1,156 281 254	5	

L'ensemble de ces résultats ne peut être représenté avec une exactitude suffisante par une expression de la forme

$$1 + \Delta_t = 1 + at + bt^2 + ct^3,$$

dans laquelle on donnerait aux constantes a, b et c une même valeur, depuis o degré jusqu'à 132°,36; mais, si l'on donne à ces constantes les valeurs qui suivent :

Depuis o degré jusqu'à 70 degrés :

$$a = 0{,}000\ 970\ 071\ 555$$
$$b = 0{,}000\ 001\ 254\ 362\ 875$$
$$c = 0{,}000\ 000\ 011\ 757\ 260$$

et, depuis 70 degrés jusqu'à 132°,36 :

$$a = 0{,}000\ 948\ 077\ 492$$
$$b = 0{,}000\ 002\ 547\ 914\ 177$$
$$c = -\ 0{,}000\ 000\ 002\ 464\ 023$$

on arrive à représenter, avec une certaine précision, l'ensemble des valeurs numériques fournies par l'observation directe.

Le sulfocyanure de méthyle ne doit pas avoir de maximum de densité, car l'équation $a + 2bt + 3ct^2 = 0$ (1) n'a que des racines imaginaires, du moins lorsque les constantes a, b et e prennent les valeurs qui conviennent pour que la formule représente les résultats de l'observation jusqu'à 70 degrés.

Lorsqu'on donne aux constantes a, b et c les valeurs qu'elles doivent avoir depuis 70 degrés jusqu'à 132°,86, l'équation (1) a bien ses deux racines réelles; mais l'une de ces racines, positive, ne peut être admise, parce qu'elle correspond à une température à laquelle la substance qui nous occupe n'est plus à l'état liquide; l'autre racine, négative, correspond à une température très-basse, à laquelle la formule a cessé depuis longtemps de représenter les résultats de l'expérience.

Le coefficient de la dilatation absolue du sulfocyanure de méthyle éprouve aussi un accroissement considérable à mesure que la température s'élève :

A 0°	la valeur de	ce coefficient est	0,000 970 072
A 100°	»		0,001 383 739
A 132°,86	»		0,001 494 627

c'est-à-dire qu'il subit une augmentation de plus de 54 pour 100 lorsque la température passe de 0 degré à 132°,86.

J'ai calculé, de 5 en 5 degrés, les volumes du sulfocyanure de méthyle :

1°. En prenant pour unité son volume à 0 degré;

2°. En prenant pour unité son volume à 132°,86.

On trouvera, dans les deux tableaux qui vont suivre, les résultats de ce calcul.

Volumes du sulfocyanure de méthyle, de 5 *en* 5 *degrés, depuis* 0 *degré jusqu'à* 132°,86, *en prenant pour unité son volume à* 0 *degré.*

TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
°		°		°	
0	1,000 000 000	50	1,053 109 144	100,00	1,117 822 868
5	1,004 883 187	55	1,059 355 366	105,00	1,124 787 477
10	1,009 837 909	60	1,065 259 688	110,00	1,131 838 670
15	1,014 872 086	65	1,071 583 167	115,00	1,138 977 607
20	1,019 997 234	70	1,078 084 126	120,00	1,146 201 433
25	1,025 219 472	75	1,084 403 415	125,00	1,153 439 061
30	1,030 548 517	80	1,090 891 271	130,00	1,160 896 466
35	1,035 993 188	85	1,097 482 049	132,86	1,165 158 117
40	1,041 562 308	90	1,104 168 806	"	"
45	1,047 264 683	95	1,110 949 698	"	"

Volumes du sulfocyànure de méthyle, calculés de 5 *en* 5 *degrés, en prenant pour unité le volume à* 132°,86, *température de son ébullition.*

TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.
°		°		°	
132,86	1,000 000	87,86	0,945 220	42,86	0,896 721
127,86	0,993 603	82,86	0,939 496	37,86	0,891 911
122,86	0,987 283	77,86	0,933 877	32,86	0,887 188
117,86	0,981 077	72,86	0,928 371	27,86	0,882 471
112,86	0,974 909	67,86	0,922 882	22,86	0,877 979
107,86	0,968 814	62,86	0,917 366	17,86	0,873 533
102,86	0,962 794	57,86	0,912 050	12,86	0,869 168
97,86	0,956 850	52,86	0,906 844	7,86	0,864 876
92,86	0,950 984	47,86	0,901 687	2,86	0,860 650

§ II. — *Composés dérivés du chlorure de méthyle par substitution.*

Chloroforme. — J'ai suivi, à quelques légères modifications près, pour préparer le chloroforme, le procédé indiqué par M. Soubeiran.

Le produit brut, après plusieurs lavages à l'eau distillée, a été agité à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que l'acide cessât de se colorer, même après un contact de quarante-huit heures.

Après ce traitement, le chloroforme a été de nouveau lavé à l'eau jusqu'à parfaite neutralité, puis mis en digestion sur du chlorure de calcium sec, décanté et distillé plusieurs fois de suite sur de nouveau chlorure de calcium, en ayant soin de rejeter, dans chacune de ces distillations, les premières et les dernières gouttes de liquide.

Le chloroforme ainsi obtenu, limpide, incolore, parfaitement neutre, bouillait à 63°,5 sous la pression de $772^{mm},52$; il était doué d'une odeur éthérée assez agréable, produisant dans l'arrière-bouche une sensation douceâtre.

A la température de la glace fondante il a, pour poids spécifique, 1,52523.

J'ai trouvé, pour le poids spécifique de la vapeur à 130 degrés, 4,135. Le calcul donne, en admettant que la formule

$$C_2 H Cl_3$$

représente 4 volumes de vapeur :

4 vol. de vapeur de carbone....	1,6585
2 vol. d'hydrogène.....	0,1386
6 vol. de chlore..... ..	14,7012
	16,4983

$$\frac{16,4983}{4} = 4,125$$

Soumis à un froid de — 16 degrés, le chloroforme conserve toute sa fluidité et toute sa limpidité.

Conservé dans des flacons à moitié remplis et imparfaitement bouchés, il éprouve à la longue, sous l'influence de la lumière, un léger commencement d'altération ; mais, conservé dans des tubes fermés à la lampe et remplis aux $\frac{9}{10}$ environ, il peut se conserver plusieurs années à la lumière diffuse sans éprouver la moindre trace apparente d'altération.

Avant d'en étudier la dilatation, j'ai cru devoir le soumettre à quelques essais analytiques pour contrôler sa pureté.

I. $0^{gr},861\ 75$ de matière, décomposés par la chaux vive, ont ensuite exigé 2,321 97 d'argent pour précipiter la totalité du chlore, ce qui correspond à 0,762 86 de chlore, ou 88,54 p. 100 du poids de la matière.

II. $0^{gr},936$ de la même substance ont exigé 2,530 224 d'argent, équivalant à 0,831 279 de chlore ou à 88,81 pour 100.

La formule

$$C_2\,H\,Cl_3$$

en exigerait 89,11 pour 100.

Je pouvais donc compter sur la pureté du chloroforme destiné à mes expériences.

Il a fourni les résultats suivants, lorsqu'on l'a exposé à diverses températures dans un tube thermométrique :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉRO de l'observation.	NUMÉRO du thermomètre.
0			
0,00	1,000 000 000	"	
5,98	1,006 417 076	1	
15,90	1,018 701 089	2	
23,10	1,027 163 664	6	A
23,40	1,027 611 753	4	
39,11	1,049 392 740	3	
50,00	1,064 368 688	5	
62,72	1,082 510 171	7	

La marche générale de la dilatation du chloroforme, *au-*

dessus de 0 *degré*, est assez bien représentée par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0{,}001\,107\,145\,896.t + 0{,}000\,004\,664\,734\,417.t^2 - 0{,}000\,000\,017\,432\,753.t^3.$$

Lorsqu'on discute cette formule pour savoir si le chloroforme a un maximum de densité, on trouve que l'équation $\frac{d(1+\Delta_t)}{dt} = 0$, qui doit donner la température t correspondant à ce maximum de densité, a, pour ses deux racines, $t = 178°,7$ et $t = -0°,3$.

Il est évident que la première ne convient pas à la question, puisque, à cette température, le chloroforme a cessé d'être liquide. Quant à la dernière, contre laquelle ne s'offre, à priori, aucune impossibilité, elle n'est pas conforme à l'expérience, car je n'ai pu constater directement l'existence d'un maximum de densité à cette température. La formule précédente cesse donc de représenter le volume du liquide au-dessous de la température de la glace fondante.

Le coefficient vrai de la dilatation absolue du chloroforme éprouve, comme celui de la plupart des autres liquides, un accroissement rapide à mesure que la température s'élève; on en pourra juger par les nombres suivants :

A 0°	valeur de ce coefficient...	0,001 107 146
A 63°,5	»	0,001 488 689

Accroissement, 34,69 pour 100 de sa valenr à 0 degré.

On a calculé, de 5 en 5 degrés, les volumes du chloroforme :

1°. En prenant pour unité son volume à 0 degré;

3°. En prenant pour unité son volume à 63°,5, température de son ébullition.

Volumes du chloroforme, de 5 en 5 degrés, en prenant pour unité son volume à la température de la glace fondante.

TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.
0°	1,000 000 000	25°	1,030 196 721	50°,0	1,064 850 038
5	1,005 648 269	30	1,036 941 854	55,0	1,071 504 523
10	1,011 520 499	35	1,043 474 428	60,0	1,079 456 314
15	1,017 596 919	40	1,050 633 714	63,5	1,083 851 125
20	1,023 869 350	45	1,057 278 143	"	"

Volumes du chloroforme, calculés de 5 en 5 degrés, en prenant pour unité son volume à 63°,5.

TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.
63°,5	1,000 000	38°,5	0,967 372	13°,5	0,937 191
58,5	0,993 745	33,5	0,960 940	8,5	0,931 641
53,5	0,986 740	28,5	0,954 854	3,5	0,926 285
48,5	0,980 374	23,5	0,948 746	"	"
43,5	0,973 645	18,5	0,942 923	"	"

Bichlorure de carbone.

Le bichlorure de carbone a été préparé en faisant arriver simultanément, dans un ballon tubulé à pointe, sous l'influence d'une forte insolation, du chlorure de méthyle et un grand excès de chlore.

Le chlorure de méthyle était lui-même préparé avec un mélange d'acide sulfométhylique et de chlorure de sodium, que l'on traitait par de l'acide sulfurique concentré.

Le chlorure de méthyle traversait d'abord un flacon laveur à eau, qui le dépouillait de la majeure partie des vapeurs acides et de l'alcool méthylique entraînés ; de là, il passait successivement dans deux autres flacons laveurs contenant de l'acide sulfurique concentré, destiné à retenir les dernières traces d'alcool méthylique et d'oxyde de méthyle.

Le liquide brut obtenu de cette manière a été distillé une première fois pour le dépouiller d'une petite quantité de sesquichlorure de carbone qu'il tenait en dissolution, puis, après avoir été lavé à l'eau, il a été distillé trois fois consécutivement dans un courant de chlore.

Le liquide obtenu, après toutes ces manipulations, avait une température d'ébullition sensiblement constante.

Après un nouveau lavage à l'eau distillée jusqu'à complète neutralité, on l'a soumis à trois distillations successives sur une petite quantité de mercure (*), en rejetant à chaque fois les premières gouttes renfermant les traces de matière non encore complétement chlorurée, et les dernières gouttes qui contenaient encore des traces de sesquichlorure de carbone.

Enfin, après avoir mis en digestion sur du chlorure de calcium bien sec le liquide résultant de toutes ces opérations, on l'a distillé une dernière fois avec la précaution, superflue peut-être, d'en rejeter encore les premières et les dernières gouttes.

Le bichlorure de carbone, préparé et purifié ainsi, est parfaitement limpide et neutre, incolore, *doué d'une odeur éthérée très-agréable*, presque identique avec celle du chlorure d'éthyle bichloré; mais il suffit d'une trace de sesquichlorure de carbone pour dénaturer désagréablement cette odeur. C'est là, sans aucun doute, la cause de l'odeur qu'on lui attribue habituellement dans les Traités de chimie.

Le bichlorure de carbone bout à 78°,1, sous une pression de $748^{mm},27$; cette température d'ébullition est d'une fixité remarquable, depuis le commencement de la distillation jusqu'à la fin, et ne rappelle aucunement la tendance aux

(*) On avait soin de laisser le bichlorure en contact avec le mercure pendant vingt-quatre heures et l'on agitait longtemps, et à plusieurs reprises, les deux substances, dans l'intervalle de deux distillations consécutives.

soubresauts que l'on observe dans un grand nombre de composés dérivant de l'alcool méthylique.

Son poids spécifique à 0 degré est 1,62983.

Conservé dans des tubes fermés à la lampe, il n'a encore éprouvé aucune altération dans l'espace de six années.

Le bichlorure de carbone peut dissoudre au moins son poids de sesquichlorure à la température de son ébullition, et en laisse déposer la majeure partie en revenant à la température ordinaire.

Bien que cet ensemble de caractères ne laissât guère de doute sur l'identité ou sur la pureté de ce produit, j'ai cru devoir néanmoins le soumettre à l'analyse avant de m'en servir. Voici les résultats de deux analyses :

I. $0^{gr},7795$ de matière ont donné 2,9085 de chlorure d'argent équivalant à 0,718 85 de chlore, soit 92,22 pour 100.

II. $0^{gr},879\,25$ de la même substance ont donné 0,249 d'acide carbonique représentant 0,067 91 de carbone ou 7,72 pour 100, et 0,009 75 d'eau que l'on peut considérer comme accidentelle.

Comparant ces résultats de l'analyse avec ceux que donnerait le calcul, d'après la formule

$$C_2 Cl_4,$$

nous trouvons :

	I.	II.	Calculé.
Chlore.....	92,22	»	92,20
Carbone.....	»	7,72	7,80

En prenant pour unité le volume à 0 degré du bichlorure de carbone, j'ai trouvé, par l'observation directe de sa dilatation, les nombres qui vont suivre :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉRO des observations.	NUMÉRO du thermomètre.
0	1,000 000 000	"	
12,68	1,015 144 270	1	
31,98	1,039 174 680	2	A
43,63	1,054 484 469	3	
64,15	1,082 994 958	5	
75,75	1,100 374 965	4	

L'ensemble de ces observations est assez bien représenté par la formule :

$$1 + \Delta_t = 1 + 0{,}001\,183\,844\,392.t + 0{,}000\,000\,898\,811\,393.t^2 + 0{,}000\,000\,013\,513\,490.t^3.$$

Les deux racines de l'équation $\frac{d.(1+\Delta_t)}{dt} = 0$ étant imaginaires, cette circonstance indique théoriquement l'absence d'un maximum de densité ; en suivant lentement la marche des variations de volume du bichlorure de carbone depuis 0 degré jusqu'à 75°,75, on peut reconnaître aisément que l'expérience est parfaitement d'accord avec les inductions théoriques du calcul, du moins entre les limites de température que nous venons d'indiquer.

Le bichlorure de carbone éprouve aussi, dans le coefficient vrai de sa dilatation absolue, de grandes variations, lorsque la température elle-même varie. Ainsi :

A 0°	ce coefficient a pour valeur..	0,001	183 844
A 40°	»	0,001	321 215
A 78°,1	»	0,001	571 522

Le dernier de ces nombres surpasse le premier de près de 34 pour 100.

J'ai calculé, au moyen de la formule précédente, de 5 en 5 degrés, les volumes du bichlorure de carbone, en prenant pour unité :

1°. Son volume, à la température de la glace fondante ;

2°. Son volume, à la température de 78°,1.

Volumes du bichlorure de carbone, à diverses températures ascendantes, en prenant pour unité son volume à 0 degré.

TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.
0°	1,000 000 000	30°	1,036 689 126	60°,0	1,077 185 200
5	1,005 943 320	35	1,043 114 988	65,0	1,083 458 405
10	1,011 941 838	40	1,049 656 738	70,0	1,091 635 110
15	1,018 005 472	45	1,056 324 506	75,0	1,099 545 148
20	1,024 144 520	50	1,063 128 433	78,1	1,104 378 188
25	1.030 369 014	55	1,070 078 673	»	»

soubresauts que l'on observe dans un grand nombre de composés dérivant de l'alcool méthylique.

Son poids spécifique à o degré est 1,62983.

Conservé dans des tubes fermés à la lampe, il n'a éprouvé aucune altération dans l'espace de six ans.

Le bichlorure de carbone peut dissoudre [illegible] poids de sesquichlorure à la température d[illegible] et en laisse déposer la majeure partie en [illegible] pérature ordinaire.

		0,925 236
[illegible],1		0,919 703
8,1		0,914 234
3,1		0,908 822
[illegible],12	"	"
[illegible] 842	"	"

Bien que cet ensemble de car[illegible] doute sur l'identité ou sur la r[illegible] devoir néanmoins le soum[illegible] servir. Voici les résulta[illegible]

composés à radical d'éthyle.

I. o[gr],7795 de ma[illegible] gent équivalant à o[illegible]

II. o[gr],879 25[illegible] carbonique re[illegible] et 0,009 7[illegible]

L'échantillon de sulfure d'éthyle servi avait été préparé par M. Cahours, dont connaissent la réputation de scrupuleuse

Com[illegible] nera[illegible]

déterminai la température d'ébullition, lorsque j'en le trouvai à 91 degrés centigrades, sous la pression

r [illegible] de 759[mm],48.

Ce nombre différait tant du nombre admis généralement, que j'hésitai d'abord à l'adopter, et que je différai pendant plus d'une année la continuation de mes études sur ce composé.

Je communiquai, à plusieurs reprises, mes scrupules à M. Cahours, et j'appris de lui, quelque temps après:

1°. Qu'il s'était assuré de nouveau de la pureté de la substance dont une partie avait été mise à ma disposition;

2°. Qu'une nouvelle préparation, faite sur une plus grande échelle et avec le plus grand soin, lui avait donné un produit dont la température d'ébullition était presque identique avec celle que j'avais observée.

Le nombre beaucoup plus faible (75 degrés) que l'on avait admis jusqu'à présent, s'explique parfaitement par la très-grande difficulté que l'on éprouve à dépouiller complé-

ure d'éthyle de l'alcool et des autres matières
dissolution ; difficulté d'autant plus grande,
une masse de produit moins considérable.
ique du sulfure d'éthyle, à 0 degré, est

ons de volume qu'il éprouve, lorsqu'on
températures, a donné les résultats
pour unité son volume à 0 degré :

	OLUME.	NUMÉRO de l'observation.	NUMÉRO du thermomètre.
	1,000 000 000	"	
,16	1,026 199 831	1	
47,68	1,062 006 704	2	A
66,67	1,090 131 049	3	
90,08	1,128 407 119	4	

L'ensemble de ces résultats est représenté avec assez d'exactitude par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0{,}001\,196\,426\,055.t + 0{,}000\,001\,806\,530\,276.t^2 + 0{,}000\,000\,007\,882\,079.t^3.$$

Cette formule ne donne pas de maximum de densité pour le sulfure d'éthyle, et cette induction théorique du calcul est confirmée par l'observation attentive de la marche de la dilatation du liquide, entre 0 degré et 90°,8.

Le coefficient vrai de la dilatation absolue du sulfure d'éthyle éprouve un accroissement considérable lorsque la température s'élève de 0 à 91 degrés :

A 0°	ce coefficient a pour valeur..	0,001 196 426
A 50°	»	0,001 436 194
A 91°	»	0,001 721 026

La dernière de ces valeurs surpasse la première de près de 84 pour 100.

On a calculé, au moyen de la formule précédente, les volumes du sulfure d'éthyle de 5 en 5 degrés :

1°. En prenant pour unité son volume à 0 degré;

2°. En prenant pour unité son volume à 91 degrés.

Volumes du sulfure d'éthyle correspondant aux températures croissantes comprises entre 0 *degré et* 91 *degrés, en prenant pour unité son volume à* 0 *degré.*

TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.
0°	1,000 000 000	35°	1,044 425 854	70°	1,095 305 375
5	1,006 028 278	40	1,051 251 943	75	1,103 218 933
10	1,012 144 922	45	1,058 215 650	80	1,111 311 501
15	1,018 379 461	50	1,065 321 388	85	1,119 583 976
20	1,024 714 189	55	1,072 579 562	90	1,128 136 096
25	1,031 162 886	60	1,079 991 601	91	1,129 774 319
30	1,037 731 474	65	1,087 564 998	"	"

Volumes du sulfure d'éthyle correspondant aux températures descendantes comprises entre 91 *degrés et* — 4 *degrés, en prenant pour unité son volume à* 91 *degrés.*

TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.
91°	1,000 000	56°	0,950 666	21°	0,908 129
86	0,992 475	51	0,944 214	16	0,902 502
81	0,985 101	46	0,937 898	11	0,896 966
76	0,977 905	41	0,931 709	6	0,891 531
71	0,970 869	36	0,925 643	1	0,886 179
66	0,963 987	31	0,919 694	— 4	0,880 738
61	0,957 255	26	0,913 858	"	"

§ IV. — *Composés à radical d'amyle.*

Chlorure d'amyle. — C'est à l'obligeance de M. Balard que je dois le chlorure d'amyle qui m'a servi ; l'échantillon qu'il m'a confié avait été préparé et analysé par lui dans le cours de ses belles recherches sur l'alcool amylique et ses dérivés.

Avant de m'en servir, je l'ai distillé deux fois de suite en rejetant, à chaque fois, les premières et les dernières gouttes.

Le chlorure amylique, doué d'une odeur pénétrante, et néanmoins agréable, bout à 101°,75, sous la pression de 752^{mm},42. Son poids spécifique à o degré est 0,89584. Soumis à un froid de — 19 degrés, il paraît conserver toute sa fluidité, toute sa limpidité.

Voici les résultats obtenus par l'observation de son volume à différentes températures :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉRO de l'observation.	NUMÉRO du thermomètre.
o	1,000 000 000	"	
20,46	1,024 295 470	1	
49,39	1,060 715 324	2	37
75,62	1,097 266 182	3	
99,82	1,135 397 633	4	

L'ensemble de ces résultats peut être représenté, avec assez d'exactitude, par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + 0{,}001\,171\,549\,566.t + 0{,}000\,000\,500\,769\,992.t^2 + 0{,}000\,000\,013\,536\,846.t^3.$$

L'équation $\frac{d.(1+\Delta_t)}{dt} = 0$, propre à donner la température qui correspond au minimum de volume ou au maximum de densité, ayant ses deux racines imaginaires, on est porté à croire qu'il n'existe pas de maximum de densité au-dessus de o degré pour le chlorure d'amyle. On est conduit à la même conséquence lorsqu'on fait varier très-lentement, dans un tube thermométrique, la température de cette substance depuis o degré jusqu'à la température de son ébullition.

Le coefficient vrai de sa dilatation absolue croît assez rapidement avec la température. Ainsi :

A 0°	ce coefficient a pour valeur..	0,001 171 550
A 50°	»	0,001 322 185
A 101°,75	»	0,001 693 397

c'est-à-dire que la dernière de ces valeurs surpasse la première de près de 45 pour 100.

J'ai calculé, au moyen de la formule qui précède, les volumes du chlorure d'amyle de 5 en 5 degrés:

1°. En prenant pour unité son volume à 0 degré;

2°. En prenant pour unité son volume à 101°,75.

Volumes du chlorure d'amyle, en prenant pour unité son volume à la température de la glace fondante.

TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE.	VOLUME.
0°	1,000 000 000	40°	1,048 529 572	80°,00	1,103 859 758
5	1,005 871 939	45	1,054 967 333	85,00	1,111 513 091
10	1,011 779 109	50	1,061 501 509	90,00	1,119 334 704
15	1,017 731 598	55	1,068 212 248	95,00	1,127 422 811
20	1,023 731 593	60	1,075 019 704	100,00	1,135 699 503
25	1,029 813 223	65	1,081 984 221	101,75	1,138 649 708
30	1,035 962 675	70	1,089 105 380	"	"
35	1,042 198 060	75	1,096 393 904	"	"

Volumes du chlorure d'amyle, aux températures descendantes comprises entre 101°,75 *et* 1°,75, *en prenant pour unité son volume à* 101°,75.

TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.
101°,75	1,000 000	66°,75	0,952 423	31°,75	0,911 733
96,75	0,992 680	61,75	0,946 258	26,75	0,906 309
91,75	0,985 522	56,75	0,940 231	21,75	0,900 944
86,75	0,978 572	51,75	0,934 308	16,75	0,895 649
81,75	0,971 798	46,75	0,928 515	11,75	0,890 407
76,75	0,965 184	41,75	0,922 832	6,75	0,885 207
71,75	0,958 728	36,75	0,917 238	1,75	0,880 028

Bromure d'amyle.

Pour le préparer, on a dissous, dans une cornue tubulée, 7 parties de brome dans 12 parties d'alcool amylique, puis on a ajouté, par petites portions, 1 partie de phosphore.

Il est prudent, lorsqu'on projette les premiers fragments de phosphore, de laisser écouler un certain intervalle de temps entre les projections successives; autrement la réaction pourrait être tellement vive, qu'il y aurait lieu de craindre l'inflammation des vapeurs blanches qui se dégagent alors de la masse du liquide.

En chauffant ensuite peu à peu, le mélange, de rouge foncé qu'il était, devient jaune-paille; puis on voit bientôt passer l'éther qui se condense dans le récipient tubulé adapté à la cornue.

On traite par l'eau ce liquide condensé : le bromure d'amyle se sépare au fond du vase avec un aspect oléagineux. On fait digérer le produit brut plusieurs fois sur du chlorure de calcium sec, et l'on soumet à chaque fois le liquide à une distillation ménagée. Enfin, lorsque, par suite de ces traitements successifs, la température d'ébullition est devenue sensiblement constante, on distille une dernière fois, en rejetant les premières et les dernières gouttes qui passent dans le récipient.

Le bromure d'amyle ainsi purifié, est un liquide parfaitement incolore, limpide, doué d'une odeur peu agréable à cause de son arrière-goût alliacé.

Il est doué d'une moins grande stabilité que les bromures d'éthyle et de méthyle, car il ne tarde pas à se colorer au contact de l'air humide; une quinzaine de jours suffisent pour que cette coloration soit déjà appréciable. Il résiste beaucoup plus longtemps dans des tubes fermés à la lampe. Une température élevée le décompose avec dégagement de brome.

Il bout à 118°,7, sous la pression de 763^{mm},40. Son poids spécifique, à 0 degré, est 1,16576.

Un froid de — 16 degrés ne lui fait rien perdre de sa fluidité ni de sa transparence.

Comme M. Cahours, à qui nous en devons la découverte, n'en avait pas publié le poids spécifique de vapeur,

et qu'à ma connaissance personne n'avait encore effectué cette détermination lorsque je fis cette préparation, j'ai cru devoir chercher le poids spécifique de vapeur du bromure d'amyle. Voici les données de cette détermination :

Poids du ballon plein d'air.....	$25^{gr},449$
Température de la balance.....	6°
Hygromètre.....	92°
Excès de poids du ballon plein de vap.	$0^{gr},421$
Température du bain d'huile.....	172°,5
Capacité du ballon.....	$157^{cc},46$
Air resté.....	$5^{cc},6$

On en déduit, pour le poids spécifique de la vapeur de cette substance, le nombre 5,231.

Le calcul donne 5,217. En effet :

Le poids de 22 vol. d'hydrogène est.	1,5246
Celui de 2 vol. de vapeur de brome.	11,0515
Celui de 20 vol. de vap. de carbone.	8,2925
	20,8686

$$\frac{20,8686}{4} = 5,217$$

Le bromure d'amyle présente donc aussi le même mode de condensation que ceux d'éthyle et de méthyle, c'est-à-dire que la formule

$$C_{10}H_{11}Br$$

représente 4 volumes de vapeur.

Avant d'en étudier la dilatation, j'ai cru devoir le soumettre à l'analyse, ou du moins en vérifier la pureté par un dosage du brome, celui de ces éléments dont le dosage est le plus susceptible de précision :

I. $0^{gr},671\,25$ de matière, après avoir été décomposés par la chaux, puis le résidu dissous dans l'acide azotique faible et pur, ont exigé, pour la complète précipitation du brome, $81^{gr},91$ de dissolution titrée d'argent représentant $0^{gr},351\,266$ de brome, ou 52,33 pour 100.

II. $0^{gr},595$ de matière; on a dû employer, pour la complète

précipitation du brome, $73^{gr},05$ de la même dissolution titrée d'argent, représentant $0^{gr},313\,419$ de brome, ou 52,67 p. 100.

La formule

$$C_{10}H_{11}Br$$

en exigerait 52,96 pour 100.

L'étude de la dilatation du bromure d'amyle a conduit aux résultats suivants :

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉRO du therm.	DATE DES OBSERVATIONS.	NUMÉRO des observat.
0°	1,000 000 000		"	"
10,14	1,010 743 027		15 février 1848.	1
19,62	1,020 799 205		*Id.*	2
22,59	1,024 096 034		*Id.*	3
38,60	1,042 509 018		*Id.*	4
53,33	1,060 273 775	37	*Id.*	5
69,62	1,081 108 104		*Id.*	6
79,27	1,094 067 739		17 février 1848.	7
79,43	1,094 256 585		17 février 1848.	8
99,05	1,121 883 567		18 février 1848.	9
100,36	1,124 329 074		19 février 1848.	11
120,22	1,154 372 117		18 février 1848.	10

L'ensemble de ces résultats de l'observation ne peut être représenté avec une exactitude suffisante par une expression de la forme

$$1 + \Delta_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$$

dans laquelle a, b et c conserveraient la même valeur dans tout l'intervalle de température compris entre o degré et la température d'ébullition du liquide.

On arrive à plus d'exactitude en prenant, depuis o jusqu'à 80 degrés :

$$a = 0{,}001\ 023\ 212\ 271$$
$$b = 0{,}000\ 001\ 900\ 861\ 960$$
$$c = 0{,}000\ 000\ 001\ 975\ 594$$

et depuis 80 degrés jusqu'à 118°,7 :

$$a = 0{,}001\ 070\ 932\ 389$$
$$b = 0{,}000\ 000\ 854\ 454\ 101$$
$$c = 0{,}000\ 000\ 007\ 640\ 375$$

Le coefficient vrai de la dilatation absolue du bromure d'amyle éprouve aussi de très-grandes variations entre les températures extrêmes o degré et 118°,7 :

A	0°	ce coefficient a pour valeur.	0,001 023 212
A	100°	»	0,001 471 034
A	118°,7	»	0,001 596 728

La dernière de ces valeurs diffère de la première de plus de 56 pour 100.

Soit que l'on prenne la première ou la seconde série de valeurs des constantes a, b, c, l'équation $\frac{d(1+\Delta_t)}{dt} = 0$ a ses racines imaginaires, ce qui nous conduit à admettre qu'au-dessus de zéro le bromure d'amyle n'a pas de maximum de densité : l'observation directe confirme pleinement ces inductions théoriques.

On a calculé, au moyen de la formule précédente, de 5 en 5 degrés, les volumes du bromure d'amyle :

1°. En prenant pour unité son volume à o degré;

2°. En prenant pour unité son volume à 118°,7.

Volumes du bromure d'amyle rapportés à son volume à o *degré pris pour unité.*

TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.
o				o	
0	1,000 000 000	45,0	1,050 073 822	90,0	1,108 874 825
5	1,005 163 829	50,0	1,056 159 718	95,0	1,116 000 691
10	1,010 424 184	55,0	1,062 455 470	100,0	1,123 278 155
15	1,015 783 534	60,0	1,068 662 574	105,0	1,130 712 955
20	1,021 240 374	65,0	1,075 082 486	110,0	1,138 310 795
25	1,026 799 212	70,0	1,081 616 711	115,0	1,146 077 434
30	1,032 460 484	75,0	1,088 266 722	118,7	1,151 866 783
35	1,038 225 687	80,0	1,095 033 992	"	"
40	1,044 096 307	85,0	1,101 894 829	"	"

Volumes du bromure d'amyle à diverses températures descendantes, depuis 118°,7 *jusqu'à* 3°,7, *en prenant pour unité son volume à* 118°,7, *température de son ébullition.*

TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.
118°,7	1,000 000	78°,7	0,949 105	38°,7	0,905 087
113,7	0,993 192	73,7	0,943 257	33,7	0,900 014
108,7	0,986 488	68,7	0,937 510	28,7	0,895 032
103,7	0,979 929	63,7	0,931 863	23,7	0,890 141
98,7	0,973 510	58,7	0,926 338	18,7	0,885 338
93,7	0,967 226	53,7	0,920 928	13,7	0,880 621
88,7	0,961 073	48,7	0,915 511	8,7	0,875 992
83,7	0,955 040	43,7	0,910 250	3,7	0,871 447

§ V. — *Composés dérivés de la liqueur des Hollandais.*

Liqueur des Hollandais bichlorée $C_4H_2Cl_4$. — Pour l'obtenir, j'ai fait passer un rapide courant de chlore dans la liqueur des Hollandais sous l'influence de la lumière solaire directe, pendant six à sept heures, et en opérant sur 800 grammes de matière.

Comme la température s'élève beaucoup pendant la réaction qui s'opère en présence et sous l'influence du chlore, il est nécessaire de recouvrir le liquide d'une couche d'eau de 5 ou 6 centimètres, et de refroidir le flacon qui le renferme.

Par décantation, on sépare ensuite le produit brut de l'eau acide qui surnage, et on le soumet à la distillation dans une cornue tubulée, munie d'un thermomètre et d'un récipient refroidi.

La température d'ébullition s'élève assez rapidement jusque vers 138 degrés; à ce moment, elle reste pendant quelque temps presque stationnaire. Alors on ménage le feu, et l'on continue à maintenir le liquide en ébullition jusqu'à ce que la température s'élève un peu plus rapidement, ce qui arrive ordinairement vers 144 ou 145 degrés.

Le produit qui distille entre 138 et 145 degrés est presque exclusivement composé de liqueur des Hollandais bichlorée.

Je l'ai soumis à des lavages réitérés à l'eau distillée pour le dépouiller complétement d'acide chlorhydrique, et ensuite à des distillations répétées, en rejetant à chaque fois les premières et les dernières gouttes. On a continué ces rectifications jusqu'à ce que la température d'ébullition restât sensiblement stationnaire pendant toute la durée de la distillation, ce qui arrive après cinq ou six opérations de ce genre.

On a laissé digérer, puis rectifié sur du chlorure de calcium sec, le produit ainsi purifié, pour le dépouiller des dernières traces d'humidité; enfin, il a été distillé encore une dernière fois, en rejetant les premières et les dernières gouttes.

Le liquide résultant de ces nombreuses manipulations est doué d'une grande limpidité; il est incolore. Son odeur éthérée rappelle celle de la liqueur des Hollandais, mais elle est un peu moins agréable que celle du composé $C_4 H_3 Cl_3$. Il est doué d'une saveur sucrée et chaude, et bout à 138°,6, sous une pression de $763^{mm},39$.

Son poids spécifique à 0 degré est 1,61158.

Il résiste à un abaissement de température de — 18°,3 sans se congeler, sans perdre même sensiblement de sa fluidité.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants:

I. Matière employée, $0^{gr},543$; argent nécessaire pour précipiter le chlore, $1^{gr},397\ 95$, d'où chlore $0^{gr},458\ 94$; 84,52 pour 100.

II. Matière employée, $1^{gr},0075$; eau (*), $0^{gr},117\ 75$ contenant $0^{gr},013\ 083$ d'hydrogène, 1,29 pour 100; $0^{gr},515$ d'acide carbonique; carbone, 14,21 pour 100.

(*) Il est très-important, dans l'analyse de ces sortes de produits chlorés, de s'assurer s'il n'est pas passé de chlore dans le tube à eau ni dans le tube à potasse. Il est à peine utile de dire qu'alors le tube à eau doit toujours être un tube à ponce sulfurique, et qu'on doit s'être assuré préalablement de l'absence du chlore dans la ponce et dans l'acide.

Si nous comparons les nombres fournis par ces deux analyses avec ceux que donnerait le calcul d'après la formule

$$C_4 H_2 Cl_4,$$

nous trouvons :

	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	»	14,21	14,30
Hydrogène....	»	1,29	1,19
Chlore.....	84,52	»	84,51

En prenant pour unité le volume à 0 degré de la liqueur des Hollandais bichlorée, on a trouvé, par l'observation de ses variations de volume à diverses températures, les résultats suivants :

TEMPÉRATURE.	VOLUME	NUMÉRO des observations.	NUMÉRO du thermomètre.
0°	1,000 000 000	»	37
19,20	1,018 089 175	1	
39,89	1,040 378 879	3	
60,22	1,062 387 177	4	
79,17	1,084 087 376	5	
95,98	1,104 106 038	6	
99,84	1,108 267 683	2	
110,10	1,121 618 025	8	
111,74	1,123 930 282	7	
125,42	1,142 206 114	9	
130,26	1,148 620 624	10	

Je n'ai pu représenter avec une précision satisfaisante, par une expression de la forme

$$1 + \Delta_t = 1 + at + bt^2 + ct^3,$$

la marche des variations de volume de cette substance, qu'en admettant, pour les constantes a, b et c, deux systèmes de valeurs distinctes, savoir :

Entre 0 et 60 degrés :

$$a = 0{,}000\,835\,619\,931$$
$$b = 0{,}000\,006\,587\,710\,865$$
$$c = -0{,}000\,000\,054\,142\,195$$

et de 60 degrés à 138°,6 :

$$a = 0{,}000\ 977\ 168\ 425$$
$$b = 0{,}000\ 000\ 734\ 780\ 724$$
$$c = 0{,}000\ 000\ 004\ 010\ 282$$

L'équation $\frac{d(1+\Delta_t)}{dt} = 0$, dans le cas du premier système de valeurs des constantes, a ses deux racines réelles; mais l'une de ces racines, positive, est supérieure à 120 degrés, température à laquelle la formule a cessé depuis longtemps de représenter la marche de la dilatation du liquide; l'autre racine, négative, d'une valeur d'environ — 40 degrés, correspond aussi à une température à laquelle la formule ne représente plus la dilatation du liquide, et ne saurait, par conséquent, être prise en considération.

Dans le cas du second système de valeurs des constantes a, b et c, l'équation du second degré, qui pourrait donner la température correspondant à un maximum de densité, a ses deux racines imaginaires.

L'ensemble de ces indications tend donc à montrer l'absence d'un maximum de densité entre 0 degré et 138°,6, et l'observation attentive des variations lentes de volume de la liqueur des Hollandais bichlorée entre les mêmes limites de température, confirme cette prévision.

Pour la substance qui nous occupe, comme pour toutes celles que j'ai examinées jusqu'ici, le coefficient vrai de la dilatation éprouve de très-grandes variations; il augmente de près de 60 pour 100, depuis 0 degré jusqu'à 138°,6 :

A 0°	ce coefficient a pour valeur..	0,000	835 620
A 100°	»	0,001	204 330
A 138°,6	»	0,001	335 024

J'ai calculé, de 5 en 5 degrés, les volumes de la liqueur des Hollandais bichlorée :

1°. En prenant pour unité son volume à 0 degré;

2°. En prenant pour unité le volume à 138°,6.

Volumes du liquide, depuis 0 *degré jusqu'à* 138°,6, *en prenant pour unité le volume à la température de la glace fondante.*

TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.
0°	1,000 000 000	50°	1,051 611 789	100,0	1,109 074 932
5	1,004 335 755	55	1,056 889 016	105,0	1,115 346 045
10	1,008 959 828	60	1,062 158 240	110,0	1,121 718 058
15	1,013 843 903	65	1,067 721 719	115,0	1,128 156 465
20	1,018 914 346	70	1,073 377 741	120,0	1,134 770 821
25	1,024 161 845	75	1,079 112 611	125,0	1,141 459 585
30	1,029 535 699	80	1,084 928 334	130,0	1,148 260 278
35	1,035 035 297	85	1,090 831 361	135,0	1,155 175 904
40	1,040 390 230	90	1,096 820 347	138,6	1,160 228 027
45	1,046 009 305	95	1,102 900 712	"	"

Volumes décroissants de la liqueur des Hollandais bichlorée, en prenant pour unité son volume à 138°,6.

TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.
138°,6	1,000 000	88°,6	0,943 904	38°,6	0,895 410
133,6	0,993 977	83,6	0,938 763	33,6	0,890 744
128,6	0,988 044	78,6	0,933 696	28,8	0,886 059
123,6	0,982 209	73,6	0,928 703	23,6	0,881 559
118,6	0,976 472	68,6	0,923 779	18,6	0,876 978
113,6	0,970 828	63,6	0,918 926	13,6	0,872 652
108,6	0,965 270	58,6	0,914 202	8,6	0,868 506
103,6	0,959 803	53,6	0,909 646	3,6	0,864 590
98,6	0,954 421	48,6	0,904 999	"	"
93,6	0,949 123	43,6	0,900 189	"	"

Liqueur des Hollandais trichlorée, $C_4 H Cl_3$.

J'ai décrit ailleurs (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI) le procédé que j'ai suivi pour préparer et purifier cette substance.

Je me bornerai à rappeler que son poids spécifique, à 0 degré, est 1,66267, et sa température d'ébullition 153°,8, sous une pression de $763^{mm},35$.

L'étude de la dilatation de ce liquide m'a donné les résultats qui suivent, en prenant pour unité son volume à o degré:

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉRO des observations.	NUMÉRO du thermomètre.
0°	1,000 000 000	n	
12,58	1,011 673 447	1	
33,48	1,032 372 590	2	
50,35	1,049 531 633	3	
74,79	1,075 606 500	4	37
96,80	1,100 348 886	5	
99,46	1,102 993 894	8	
122,04	1,130 745 735	6	
148,29	1,165 666 910	7	

La marche de la dilatation de cette substance peut être exprimée avec assez d'exactitude par la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + at + bt^2 + ct^3,$$

en posant depuis o jusqu'à 75 degrés :

$$a = 0{,}000\ 899\ 044\ 173$$
$$b = 0{,}000\ 002\ 457\ 772\ 470$$
$$c = -0{,}000\ 000\ 012\ 864\ 894$$

et, depuis 75 degrés jusqu'à 153°,8 :

$$a = 0{,}000\ 973\ 390\ 063$$
$$b = 0{,}000\ 000\ 025\ 770\ 615$$
$$c = 0{,}000\ 000\ 006\ 364\ 389$$

L'équation $\frac{d.(1 + \Delta_t)}{dt} = 0$, lorsqu'on prend le premier système de valeurs des constantes a, b et c, ayant ses deux racines réelles, il semble que la liqueur des Hollandais trichlorée doit avoir un maximum de densité ; mais les deux valeurs de t, fournies par ces racines, ne peuvent nous donner ici aucune indication sérieuse, car la valeur positive correspond à une température de plus de 200 degrés, c'est-à-dire à une température à laquelle le liquide a, depuis long-

temps, changé d'état dans les circonstances ordinaires de pression. La valeur négative correspond à une température à laquelle la formule ne représente plus le volume du liquide avec exactitude.

L'observation directe a montré d'ailleurs qu'au-dessus de la température de la glace fondante, la liqueur des Hollandais trichlorée n'a pas de maximum de densité.

Ce liquide éprouve, dans le coefficient vrai de sa dilatation absolue, des variations considérables lorsqu'on le considère à des températures très-distantes. Ainsi :

A	0°	ce coefficient a pour valeur..	0,000 899 044
A	75°	»	0,001 050 615
A	109°	»	0,001 169 476
A	153°,8	»	0,001 452 752

La dernière valeur surpasse la première de près de 62 pour 100.

On a calculé les volumes de la liqueur des Hollandais trichlorée, de 5 en 5 degrés :

1°. En prenant pour unité son volume à 0 degré;

2°. En prenant pour unité son volume à 153°,8.

Volumes du liquide rapportés au volume à 0 *degré pris pour unité.*

TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.
0°	1,000 000 000	55°	1,054 721 796	110°,0	1,115 854 732
5	1,004 555 052	60	1,060 011 214	115,0	1,121 960 123
10	1,009 223 354	65	1,065 268 938	120,0	1,128 175 487
15	1,013 995 242	70	1,070 593 518	125,0	1,134 506 868
20	0,018 861 073	75	1,075 835 614	130,0	1,140 958 795
25	1,023 799 333	80	1,081 294 703	135,0	1,147 546 115
30	6,028 835 969	85	1,086 832 876	140,0	1,154 243 593
35	1,033 925 933	90	1,092 453 487	145,0	2,161 086 019
40	1,039 070 849	95	1,098 162 502	150,0	1,168 068 260
45	1,044 262 665	100	1,103 961 101	153,8	1,173 470 961
50	1,049 408 129	105	1,109 857 652	"	"

Volumes de la liqueur des Hollandais trichlorée, rapportés à son volume à 153°,8 pris pour unité.

TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.
153°,8	1,000 000	98°,8	0,939 582	43°,8	0,888 833
148,8	0,993 969	93,8	0,934 657	38,8	0,884 416
143,8	0,988 048	88,8	0,929 810	33,8	0,880 043
138,8	0,982 246	83,8	0,925 038	28,8	0,875 707
133,8	0,976 561	78,8	0,920 334	23,8	0,871 445
128,8	0,970 975	73,8	0,915 727	18,8	0,867 251
123,8	0,965 502	68,8	0,911 279	13,8	0,863 124
118,8	0,960 130	63,8	0,906 719	8,8	0,859 079
113,8	0,954 856	58,8	0,902 233	3,8	0,855 123
108,8	0,949 677	53,8	0,897 719	"	"
103,8	0,944 585	48,8	0,893 225	"	"

§ VI. — *Composés divers.*

Protochlorure de carbone. — Il a été préparé en traitant par le sulfhydrate de sulfure de potassium bien saturé d'acide sulfhydrique une dissolution alcoolique de sesquichlorure de carbone.

On verse, au moyen d'un tube entonnoir, la dissolution alcoolique de sesquichlorure dans une cornue contenant préalablement la dissolution concentrée de sulfhydrate de sulfure : peu à peu la liqueur s'échauffe ; il se dégage beaucoup d'acide sulfhydrique, et il se dépose du chlorure de potassium.

Lorsque l'effervescence commence à se calmer, on distille, puis on traite par l'eau le liquide condensé : le protochlorure de carbone se sépare sous la forme d'un liquide oléagineux. On le lave et on l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau, puis on le distille plusieurs fois de suite sur du carbonate de plomb en poudre, jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus terni par son contact avec le protochlorure. Enfin, après avoir lavé cette substance encore une fois, on la rectifie sur du chlorure de calcium bien sec, puis on la

distille encore une ou deux fois, en rejetant les premières et les dernières gouttes.

Ainsi préparé, le protochlorure de carbone est parfaitement limpide, et paraît réfracter moins énergiquement la lumière que le liquide brut qui brunit encore le carbonate de plomb. Son odeur éthérée, en même temps qu'alliacée, rappelle celle des chlorures, bromures et iodures d'éthyle et de méthyle. Sa vapeur, lorsqu'on la respire, laisse un arrière-goût sucré rappelant celui de la liqueur des Hollandais.

Le protochlorure de carbone est parfaitement neutre aux papiers réactifs colorés, bout à 123°,9 sous une pression de $761^{mm},79$. Son ébullition est très-régulière, si l'on a soin de mettre dans la cornue qui le contient quelques bouts de fil de platine; sans cette précaution, il se produit des soubresauts accompagnés de variations de plus de 5 ou 6 degrés dans la température du liquide.

Son poids spécifique, à 0 degré, est 1,6490.

Il résiste à un abaissement de température de — 14 à — 15 degrés sans se congeler.

Son analyse m'a donné les résultats suivants :

I. Mat. employée, $0^{gr},910$; chlorure d'arg. obtenu, $3^{gr},1415$; d'où chlore, 85,37 pour 100.

II. Mat. employée, $0^{gr},987$; chlorure d'arg. obtenu, $3^{gr},4235$, d'où chlore, 85,66 pour 100.

La formule

$$C_4\,Cl_4 \quad \text{ou} \quad C\,Cl$$

en exige 85,53 pour 100.

L'observation directe de son volume à diverses températures a conduit aux résultats qui suivent :

TEMPÉRAT.	VOLUME.	NUMÉRO des observ.	DATE DES OBSERVATIONS.	NUMÉRO du thermom.
0°	1,000 000 000	"	"	
23,86	1,024 182 874	3	27 janvier 1848	
24,05	1,024 524 555	1	20 "	
38,63	1,040 105 150	4	27 "	
40,51	1,042 213 985	2	27 "	37
77,63	1,087 264 961	5	27 "	
96,85	1,109 680 655	6	28 "	
116,87	1,137 818 924	8	29 "	
117,17	1,138 374 675	7	28 "	

Il ne m'a pas été possible de représenter, avec quelque exactitude, l'ensemble de ces résultats par une expression de la forme

$$1 + \Delta_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$$

en prenant pour a, b et c un système unique de valeurs.

On arrive à une exactitude plus grande, sans cependant qu'elle soit aussi satisfaisante que pour la plupart des autres liquides, en attribuant aux constantes deux systèmes de valeurs distinctes; savoir, de 0 à 75 degrés :

$$a = 0{,}001\ 002\ 627\ 705$$
$$b = 0{,}000\ 000\ 327\ 984\ 961$$
$$c = 0{,}000\ 000\ 015\ 933\ 982$$

de 75 degrés à 123°,9 :

$$a = 0{,}000\ 920\ 833\ 297$$
$$b = 0{,}000\ 003\ 400\ 745\ 812$$
$$c = -\ 0{,}000\ 000\ 010\ 075\ 505$$

Lorsqu'on emploie le premier système de valeurs des constantes, l'équation $\frac{d(1+\Delta_t)}{dt} = 0$ a ses deux racines imaginaires : lorsqu'on emploie le dernier système de valeurs, cette équation donne, il est vrai, deux racines réelles, l'une positive, l'autre négative; mais la valeur positive répond à une température à laquelle le protochlorure de carbone est depuis longtemps à l'état de vapeur, puisque cette température dépasse 450 degrés. La valeur négative, inférieure à — 20 degrés, correspond à une température à

laquelle la formule ne représente plus les variations de volume du liquide, puisqu'elle cesse de les représenter au-dessous de 75 degrés.

En somme, la formule nous conduit à penser que le protochlorure de carbone n'a pas de maximum de densité au-dessus de o degré. L'observation directe de la marche d'un thermomètre formé à l'aide de cette substance, et soumis à des variations successives et très-lentes de température entre o et 120 degrés, conduit à la même conclusion.

Le coefficient vrai de la dilatation de ce liquide subit un accroissement assez notable de valeur lorsqu'on passe de la température o degré à la température de 123°,9 ; mais cet accroissement est cependant bien moins considérable que pour plusieurs des liquides dont nous avons déjà parlé.

A	0° ce coefficient a pour valeur..	0,001 002 628
A	123°,9 »	0,001 299 538
	Accroissement.....	29,69 pour 100

On a calculé, de 5 en 5 degrés, le volume du protochlorure de carbone :

1°. En prenant pour unité son volume à o degré ;

2°. En prenant pour unité son volume à 123°,9.

On trouvera, dans les deux tableaux qui vont suivre, les résultats de ce calcul :

Volumes du protochlorure de carbone rapportés à son volume à o *degré pris pour unité.*

TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.
0°	1,000 000 000	45°	1,047 234 747	90°,0	1,103 075 994
5	1,005 023 249	50	1,052 943 085	95,0	1,109 532 418
10	1,010 075 009	55	1,058 788 691	100,0	1,116 015 282
15	1,015 166 988	60	1,064 790 148	105,0	1,122 516 571
20	1,020 311 220	65	1,070 934 054	110,0	1,229 029 188
25	1,025 519 745	70	1,077 256 421	115,0	1,135 547 122
30	1,030 804 235	75	1,083 766 673	120,0	1,142 060 276
35	1,036 177 181	80	1,090 272 778	123,9	1,147 123 061
40	1,041 649 639	85	1,096 653 606	"	"

Volumes du protochlorure de carbone, en prenant pour unité le volume qu'il occupe à la température de son ébullition, 123°,9.

TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.
123°,9	1,000 000	78°,9	0,949 295	33°,9	0,902 350
118,9	0,994 444	73,9	0,943 622	28,9	0,897 682
113,9	0,988 764	68,9	0,937 982	23,9	0,893 090
108,9	0,983 083	63,9	0,932 504	18,9	0,888 500
103,9	0,977 407	58,9	0,927 175	13,9	0,884 086
98,9	0,971 742	53,9	0,921 973	8,9	0,879 654
93,9	0,966 094	48,9	0,916 902	3,9	0,875 256
88,9	0,960 473	43,9	0,911 949	"	"
83,9	0,954 882	38,9	0,907 102	"	"

Térébène.

Le térébène qui m'a servi a été préparé par la méthode indiquée par M. H. Deville (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXV). Il n'exerçait aucun pouvoir rotatoire appréciable sur la lumière polarisée, dans un tube de 465 millimètres de longueur.

Il bouillait à 161 degrés sous la pression de 143mm,80, et *sa température d'ébullition était remarquablement fixe.*

Plusieurs personnes avaient eu l'obligeance de me confier des échantillons de cette substance; je leur dois beaucoup de remercîments pour leur bonne intention, mais il m'a été impossible d'en tirer parti, parce que j'ai observé, dans tous les échantillons qui m'ont été remis, des variations assez considérables de température pendant la distillation à laquelle j'ai cru devoir les soumettre avant de m'en servir. Dans quelques-uns d'entre eux, cette variation atteignait 10 et même 12 degrés depuis le commencement de la distillation jusqu'à la fin (*).

(*) Ces divers échantillons avaient tous leur température d'ébullition supérieure à 161 degrés, même après plusieurs rectifications sur du chlorure de calcium sec, dans un courant d'acide carbonique.

En présence de cette difficulté, j'ai dû préparer moi-même le térébène dont j'avais besoin.

J'ai trouvé 0,87179 pour le poids spécifique du térébène, à la température de la glace fondante.

Le térébène est doué, comme on sait, d'une odeur de thym assez agréable, surtout lorsqu'on le respire mélangé avec beaucoup d'air.

Il est incolore, parfaitement limpide; il résiste à un abaissement de température de — 10 degrés sans se solidifier.

Soumis à l'analyse, il a donné le résultat suivant:

Matière, $0^{gr},396$; acide carbonique, $1^{gr},2795$; carbone, 88,11 pour 100; eau, $0^{gr},423$; hydrogène, 11,86 pour 100.

La formule

$$C_{40}\,H_{32}$$

exigerait:

Carbone.....	88,23
Hydrogène.....	11,77

Le calcul des volumes observés dans un thermomètre à térébène a donné les nombres qui vont suivre:

Première série d'observations.

TEMPÉRATURE.	VOLUME.	NUMÉRO des observations.	NUMÉRO du thermomètre.
0°	1,000 000 000	"	A
21,81	1,020 445 010	1	
43,76	1,042 506 170	2	
68,86	1,068 950 509	4	
90,08	1,092 624 385	3	
Seconde série d'observations.			
90,14	1,092 686 080	1	A
111,27	1,117 859 811	2	
130,96	1,142 347 020	4	
149,59	1,166 240 530	3	
157,28	1,176 730 095	5	

Si l'on suppose, depuis o jusqu'à 80 degrés:

$$a = \quad 0{,}000\ 896\ 554\ 042$$
$$b = \quad 0{,}000\ 002\ 036\ 668\ 023$$
$$c = -\ 0{,}000\ 000\ 007\ 483\ 604$$

et, depuis 80 jusqu'à 161 degrés:

$$a = \quad 0{,}000\ 879\ 253\ 879$$
$$b = \quad 0{,}000\ 001\ 809\ 500\ 011$$
$$c = -\ 0{,}000\ 000\ 001\ 726\ 268$$

la formule

$$1 + \Delta_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$$

représente avec assez d'exactitude la marche de la dilatation observée du térébène.

Cette formule semble indiquer l'existence d'un maximum de densité entre — 80 et — 100 degrés, c'est-à-dire à une température à laquelle la formule doit cesser de représenter la marche de la dilatation du térébène, et à laquelle le liquide est peut-être solidifié depuis longtemps. Il est évident que nous ne pouvons attacher aucune importance à une indication de cette nature dans de pareilles conditions.

Ce qu'il y a de positif, c'est qu'en faisant varier très-lentement la température d'un thermomètre à térébène, je n'ai observé aucune indication qui puisse faire soupçonner, dans cette substance, l'existence d'un maximum de densité entre o et 161 degrés; et, sous ce rapport, la formule est d'accord avec l'observation directe.

Lorsqu'on prend pour unité le volume du térébène à o degré, le coefficient vrai de sa dilatation absolue éprouve, *comme dans tous les autres liquides* que nous avons examinés, de notables variations lorsque la température change. Ainsi:

A	0°	ce coefficient a pour valeur.	0,000 896 554
A	100°	»	0,001 189 366
A	161°	»	0,001 327 673

J'ai calculé, de 5 en 5 degrés, les volumes du térébène:

1°. En prenant pour unité son volume à o degré;

2°. En prenant pour unité son volume à 161 degrés.

Volumes du térébène rapportés à son volume à o *degré pris pour unité.*

TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.	TEMPÉRATURE	VOLUME.
0°	1,000 000 000	60°	1,059 508 788	120°	1,128 584 274
5	1,004 522 752	65	1,064 825 750	125	1,134 808 555
10	1,009 161 724	70	1,070 171 580	130	1,141 090 943
15	1,013 881 303	75	1,075 540 665	135	1,147 431 143
20	1,018 685 879	80	1,080 937 393	140	1,153 824 864
25	1,023 569 849	85	1,086 750 119	145	1,160 281 804
30	1,028 527 565	90	1,092 530 351	150	1,166 775 678
35	1,033 553 451	95	1,098 381 201	155	1,173 329 202
40	1,038 641 880	100	1,104 294 120	160	1,179 933 026
45	1,043 787 230	105	1,110 273 022	161	1,181 159 723
50	1,048 983 922	110	1,116 315 215	"	"
55	1,054 175 392	115	1,122 439 395	"	"

Volumes du terébène, en prenant pour unité son volume à 161 *degrés, température de son ébullition.*

TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.	TEMPÉRAT.	VOLUME.
161°	1,000 000	106	0,941 008	51°	0,888 975
156	0,991 488	101	0,935 935	46	0,884 577
151	0,988 932	96	0,930 918	41	0,880 214
146	0,983 424	91	0,925 955	36	0,875 895
141	0,977 950	86	0,921 050	31	0,871 628
135	0,972 527	81	0,916 134	26	0,867 419
131	0,967 150	76	0,911 494	21	0,863 272
126	0,961 822	71	0,906 943	16	0,859 177
121	0,956 542	66	0,902 408	11	0,855 181
116	0,951 325	61	0,897 906	6	0,851 240
111	0,946 138	56	0,893 395	1	0,847 391

J'ai pensé qu'il pouvait y avoir quelque utilité à résumer, sous la forme d'un tableau synoptique, quelques-unes des propriétés physiques que j'ai été à même d'observer sur les liquides dont l'étude fait l'objet de ce Mémoire.

Ce tableau, qui fait naturellement suite à ceux qui figurent dans mes précédents Mémoires sur la dilatation, offre l'avantage de permettre plus facilement des comparaisons, des rapprochements qui peuvent avoir leur importance et leur intérêt pour le chimiste et pour le physicien.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES par lesquelles on les représente.	TEMPÉRATURES d'ébullition	POIDS spécifique à 0 degré.	VALEUR DU COEFFICIENT VRAI de la dilatation, en prenant pour unité le vol. à 0°, à la température de la glace fondante.	à la température d'ébullition du liquide.	DIFFÉRENCE pour 100.
Bisulfure de méthyle.....	$C_2 H_3 S_2$	112,1	1,063 58	0,000 941 822	0,001 440 298	52,9
Sulfocyanure de méthyle.....	$C_3 H_3 Az C_4 S_2$	132,86	1,087 91	0,000 970 072	0,001 494 627	54,1
Chloroforme.....	$C_2 H Cl_3$	63,5	1,525 23	0,001 107 146	0,001 488 689	34,5
Bichlorure de carbone.....	$C_2 Cl_4$	78,1	1,629 83	0,001 183 814	0,001 571 522	32,7
Sulfure d'éthyle.....	$C_4 H_5 S$	91,0	0,836 72	0,001 196 426	0,001 721 026	43,8
Chlorure d'amyle.....	$C_{10} H_{11} Cl$	101,75	0,895 84	0,001 171 550	0,001 693 397	44,6
Bromule d'amyle.....	$C_{10} H_{11} Br$	118,7	1,165 76	0,001 023 212	0,001 596 728	56,1
Liq. des Hollandais bichlorée.	$C_4 H_4 Cl_4$	138,6	1,611 58	0,000 835 620	0,001 335 024	59,7
Liq. des Hollandais trichlorée.	$C_4 H Cl_3$	153,8	1,662 67	0,000 899 044	0,001 452 752	61,6
Protochlorure de carbone.....	$C_4 Cl_4$	123,9	1,641 00	0,001 002 628	0,001 299 538	29,6
Térébène.....	$C_{10} H_{18}$	161,0	0,871 79	0,000 896 554	0,001 327 673	48,1

Si nous cherchons maintenant à résumer quelques-unes des conséquences que l'on pourrait tirer de l'ensemble des divers Mémoires que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie sur cette question, et qui comprennent l'étude de *quarante-quatre substances liquides* appartenant à divers ordres de composés, et dont un seul, le brome, est un corps élémentaire, on peut formuler, entre autres conclusions, les suivantes :

1°. *Tous ces liquides suivent des lois différentes dans leur dilatation, et ces lois paraissent très-compliquées;*

2°. *Si l'on excepte quelques groupes peu nombreux, tous suivent aussi des lois de contraction différentes, à partir de leurs températures d'ébullition;*

3°. *L'eau paraît être le seul liquide doué de la propriété d'avoir un maximum de densité, du moins au-dessus de la température de la glace fondante, et l'on doit être porté à croire que le plus grand nombre de ces liquides n'en doit pas avoir aux basses températures facilement observables dans l'état actuel de la science* (*);

4°. *Le coefficient vrai de la dilatation absolue* (**) *de tous ces liquides croît avec la température, et quelquefois d'une manière assez rapide : ainsi, dans le chlorure de silicium, cet accroissement s'élève à près de* 53 *pour* 100 *pour l'intervalle de température compris entre* 0 *et* 59 *degrés; pour l'aldéhyde, cet accroissement s'élève à plus de* 28 *pour* 100, *depuis* 0 *jusqu'à* 22 *degrés seulement;*

5°. *On observe quelquefois, entre les variations des*

(*) Il est bien entendu que nous laissons hors de cause les dissolutions aqueuses dans lesquelles M. Despretz a constaté positivement l'existence d'un maximum de densité. Il est très-probable que, si l'on a trouvé, dans certains liquides difficiles à priver complétement d'eau, un maximum de densité, cela peut tenir à la présence d'une petite quantité d'eau.

(**) Si l'on exprime par $y = f(t)$ la relation qui existe entre le volume et la température, le coefficient vrai de la dilatation absolue a pour valeur, à $t°$, $\frac{dy}{dt}$.

coefficients vrais de dilatations de deux liquides des différences énormes: ainsi, dans le chlorure de silicium, cette variation est plus du quintuple de ce qu'elle est dans le bromure pour le même intervalle de température;

6°. *La plus grande valeur de ce coefficient a été trouvée dans l'aldéhyde, où elle atteint, à 22 degrés, près des deux tiers de la valeur du coefficient de dilatation de l'air;*

7°. *Le coefficient moyen* (*) *de la dilatation absolue de ces liquides croît aussi en même temps que la température, mais beaucoup moins rapidement que le coefficient vrai;*

8°. *Le coefficient vrai surpasse toujours le coefficient moyen aux températures supérieures à celle de la glace fondante, et l'inverse a généralement lieu aux températures inférieures à* 0 *degré* (**);

9°. *L'eau, comme on le sait déjà, présente une anomalie remarquable à raison de l'existence de son maximum de densité; mais au-dessus de* 4 *degrés, elle suit la règle commune;*

10°. *Il n'est pas permis, dans les calculs relatifs aux variations de volume des liquides, de faire usage du coefficient moyen de leur dilatation* $\frac{\Delta_t}{t}$ *au lieu du coefficient vrai* $\frac{dy}{dt}$, *comme on le fait habituellement pour les corps solides ou gazeux:* cette substitution pourrait donner lieu à des erreurs d'autant plus graves, pour une substance donnée, que la température serait plus élevée;

(*) Si Δ_t représente l'augmentation de volume du liquide depuis 0 degré jusqu'à la température t, ce coefficient moyen aura pour valeur le rapport $\frac{\Delta_t}{t}$.

(**) Cette inversion relative s'explique par cette circonstance, que c'est le volume à 0 degré qui est pris pour unité. On ne retrouve rien de semblable dans la comparaison des coefficients de contraction vrais aux coefficients moyens, lorsqu'on prend pour unité le volume à la température la plus élevée, à celle de l'ébullition du liquide par exemple.

11°. *Il ne paraît y avoir aucun rapport facile à saisir entre la grandeur de la différence des deux coefficients et la volatilité du liquide, ou même avec la valeur absolue de ces coefficients;*

12°. *Il existe entre la dilatabilité de certains liquides, pour un même intervalle de température, d'énormes différences :* ainsi, lorsqu'on passe de 0 à 100 degrés, on observe *une différence de plus de* 54 *pour* 100 entre la dilatabilité du tribromure de phosphore et celle du butyrate d'oxyde de méthyle. On trouve de même que la dilatabilité du chlorure de silicium surpasse de 76 pour 100 celle de l'acétate d'oxyde de méthyle pour un même intervalle de température de 59 degrés centigrades. Enfin, la dilatation de l'aldéhyde, depuis 0 jusqu'à 22 degrés, *surpasse de plus de* 112 *pour* 100 celle du tribromure de phosphore pour le même intervall e de température.

J'ajouterai encore à ce travail, déjà bien long, même pour ceux aux yeux desquels il peut offrir quelque intérêt, un tableau général comprenant :

1°. Les accroissements du coefficient vrai de la dilatation absolue de chaque liquide, lorsque sa température s'élève depuis 0 jusqu'à la température de son ébullition;

2°. Le rapport de cet accroissement à celui de la température;

3°. Le coefficient de la contraction de chaque substance à la température de son ébullition, c'est-à-dire lorsque, dans les circonstances normales, cette contraction a acquis sa plus grande valeur.

NOM DES SUBSTANCES.	ACCROISSEMENT du coefficient vrai de la dilatation depuis 0°, jusqu'à la température d'ébullition du liquide.	RAPPORT de cet accroissement à celui de la température.	COEFFICIENT de contraction à la température d'ébullition du liquide.
	p. 100		
Acétate d'oxyde d'éthyle.....	36,6	0,491	0,001 585
Acétate d'oxyde de méthyle.....	30,2	0,508	0,001 534
Acide butyrique monohydraté...	55,9	0,343	0,001 280
Acide sulfureux anhydre.....	20,6 (1)	1,154	0,001 772
Alcool amylique.....	80,5	0,611	0,001 387
Alcool éthylique.....	28,5	0,364	0,001 254
Alcool méthylique.....	25,8	0,409	0,001 401
Aldéhyde.....	28,3	1,288	0,002 025
Brome.....	27,0	0,429	0,001 214
Bromure d'amyle.....	56,6	0,477	0,001 359
Bromure d'éthyle.....	15,1	0,371	0,001 530
Bromure de méthyle.....	10,2	0,782	0,001 512
Tribromure de phosphore.....	35,7	0,204	0,000 979
Bromure de silicium.....	26,5	0,173	0,000 847
Bromhydrate de bromure d'aldéhydène.....	52,5 (2)	0,396	0,001 189
Butyrate d'oxyde d'éthyle.....	27,6	0,232	0,001 327
Butyrate d'oxyde de méthyle....	43,3	0,424	0,001 530
Chloroforme.....	34,5	0,543	0,001 158
Chlorure d'amyle.....	16,1	0,158	0,001 481
Trichlorure d'arsenic.....	36,2	0,270	0,001 156
Protochlorure de carbone.....	29,7	0,239	0,001 889
Bichlorure de carbone.....	32,9	0,421	0,001 438
Chlorure d'éthyle.....	4,3	0,392	0,001 263
Chlorure d'éthyle monochloré..	19,7	0,300	0,001 226
Chlorure d'éthyle bichloré.....	37,1	0,501	0,001 453
Bichlorure d'étain.....	45,4	0,394	0,001 425
Trichlorure de phosphore.....	40,8	0,521	0,001 440
Chlorure de silicium.....	52,9	0,896	0,001 755
Bichlorure de titane.....	44,1	0,324	0,001 175
Eau.....	1669,0	16,691	0,001 120

(1) Par exception, l'accroissement est ici pris de — 28°,85 jusqu'à — 8 degrés.
(2) Par exception, l'accroissement est pris ici à partir de + 20°,09.

NOM DES SUBSTANCES.	ACCROISSEMENT du coefficient vrai de la dilatation depuis 0°, jusqu'à la température d'ébullition du liquide.	RAPPORT de cet accroissement à celui de la température.	COEFFICIENT de contraction à la température d'ébullition du liquide.
	p. 100		
Éther	21,1	0,595	0,001 702
Formiate d'oxyde d'éthyle	26,7	0,505	0,001 549
Iodure d'éthyle	29,6	0,423	0,001 231
Iodure de méthyle	29,0	0,661	0,001 295
Liqueur des Hollandais	36,7	0,433	0,001 355
Liq. des Hollandais monochlorée	35,5	0,311	0,001 247
Liq. des Hollandais bichlorée	59,8	0,431	0,001 209
Liq. des Hollandais trichlorée	61,6	0,400	0,001 211
Sulfite d'oxyde d'éthyle	47,6	0,297	0,001 141
Sulfocyanure de méthyle	54,1	0,407	0,001 279
Sulfure de carbone	23,1	0,481	0,001 304
Sulfure d'éthyle	43,9	0,482	0,001 446
Bisulfure de méthyle	41,5	0,370	0,001 258
Térébène	48,1	0,299	0,001 039

Le tableau qui précède ne me paraît pas avoir besoin de commentaire ; chacun y pourra faire, sans difficulté, des remarques dont le seul énoncé augmenterait inutilement l'étendue de ce Mémoire.

Je regrette de n'avoir pu étendre ces études sur un beaucoup plus grand nombre de substances, afin d'être à même de pouvoir discuter d'une manière plus large, et avec plus de chances de succès, diverses questions de physico-chimie moléculaires qui, dans ces dernières années, ont préoccupé un assez grand nombre de chimistes et de physiciens.

Au nombre de ces questions se trouve, en particulier, la théorie des volumes spécifiques, dont les premières notions remontent à plus de vingt-cinq ans, et sont dues à l'un des membres les plus illustres de cette Académie.

J'espère néanmoins que ce travail, dont l'Académie a

successivement accueilli les diverses parties, me permettra d'entrer sérieusement dans la discussion des questions auxquelles je viens de faire allusion. J'aurai l'honneur de soumettre à sa bienveillante indulgence les résultats de ce nouveau travail, dès que je le croirai digne de fixer un moment son attention.

DE L'ACTION DES BASES SUR LES SELS, ET EN PARTICULIER SUR LES ARSÉNITES;

PAR M. ALVARO REYNOSO.

On admet généralement que, lorsqu'on traite par une dissolution alcaline un sel dont l'oxyde est insoluble, cet oxyde se précipite sans se redissoudre, à moins qu'à l'état de liberté il ne soit soluble dans un excès d'alcali avec lequel le sel qui le renferme a été mis en contact.

En étudiant l'action de la potasse et de la soude sur les arsénites, j'ai été conduit à observer quelques faits, qui, s'ils ne sont pas précisément contraires à la règle générale que je viens de citer, prouvent tout au moins que ce phénomène de précipitation est quelquefois intimement lié à la nature du sel surnageant le précipité; de telle sorte que, dans certains cas, ce sel pourra déterminer la dissolubilité de l'oxyde.

Ainsi, par exemple, les oxydes de cuivre, d'urane, de cobalt, de nickel, d'argent, de mercure et de sesquioxyde de fer, étant insolubles dans la potasse et dans la soude, quand on verse de la potasse ou de la soude dans les arsénites de ces bases, il devrait y avoir simplement précipitation de l'oxyde insoluble, et formation d'arsénite de potasse ou de soude, sans qu'un excès de potasse dût exercer aucune action sur l'oxyde. Cependant j'ai trouvé que les arsénites de

tous ces oxydes sont complétement solubles dans la potasse, quoique à l'état de liberté ces oxydes y soient insolubles.

L'arsénite de fer est très-soluble dans la potasse.

La dissolution de l'arsénite de cuivre est bleue, et se décompose au bout d'un certain temps en protoxyde de cuivre qui se précipite, tandis que l'arsénite de potasse passe à l'état d'arséniate.

La décomposition de la dissolution de l'arsénite de mercure est presque instantanée. La dissolution d'argent est incolore, et se décompose très-lentement en précipitant de l'argent en poudre noire. Cette dissolution ne précipite pas avec le chlorure de sodium; au contraire, le chlorure d'argent, insoluble dans la potasse, s'y dissout très-facilement aussitôt qu'on ajoute de l'arsénite de potasse.

J'ai profité de ces deux propriétés de l'arsénite d'argent pour opérer la réduction des sels de palladium au moyen de l'argent. Voici comment on fait l'expérience : On verse, dans la dissolution de l'arsénite d'argent dans de la potasse, du chlorure de palladium auquel on a ajouté d'avance de l'arsénite de potasse. On ne tarde pas à voir se former un précipité de poudre noire, qui contient de l'argent et du palladium métalliques. Le chlorure de platine est réduit beaucoup plus vite que celui de palladium. Il est à remarquer que, dans ces réactions, l'arsénite d'argent se décompose plus vite que quand il est seul.

Les arsénites de cobalt, de nickel et d'urane ne se dissolvent complétement dans la potasse et dans la soude qu'à l'état naissant. Pour cela, il faut se servir de l'arsénite de potasse avec un grand excès de potasse, et verser dans cette dissolution un sel soluble de cobalt, de nickel ou d'urane.

Ces réactions peuvent facilement se comprendre, en admettant que l'arsénite de potasse peut former, avec la combinaison de la potasse avec ces oxydes, un sel double soluble, et que c'est sous cette influence que leur dissolution est déterminée. Quand on fait agir la potasse sur un sel insoluble

dont l'oxyde est lui-même soluble dans un excès de potasse, il ne peut y avoir de dissolution qu'à la condition de la formation d'un sel double soluble. Ainsi, par exemple, j'ai constaté que l'arsénite de plomb est insoluble dans la potasse. La preuve que ces réactions dépendent de la nature du sel formé, c'est que l'arsénite de plomb, insoluble dans la potasse, est complétement soluble dans la soude.

Quand on verse de la potasse dans un sel insoluble, elle s'empare d'abord de l'acide, et l'oxyde, mis en liberté, restera sans action sur le sel formé, car il est insoluble; mais si l'on y ajoute un excès de potasse, et que l'oxyde y soit soluble, alors, si la combinaison de cet oxyde avec la potasse ne peut se combiner au sel surnageant, on aura deux sels solubles en présence, qui, pouvant former un sel insoluble par leur décomposition, régénéreront les sels primitifs. Cependant ce cas est le plus rare, car l'expérience a prouvé que presque tous les sels de potasse ont la propriété de former un sel double soluble avec les oxydes solubles dans la potasse.

Pour l'ammoniaque, j'ai constaté la dissolution de l'arsénite de sesquioxyde de fer.

En résumé, il peut y avoir quatre cas dans l'action d'un excès de potasse sur les sels insolubles :

1°. Certains oxydes solubles à l'état de liberté dans la potasse, et formant des sels doubles solubles avec tous les sels de potasse, on peut observer la dissolution en toute circonstance;

2°. D'autres fois, des oxydes solubles dans la potasse, à l'état de liberté, formeront des sels insolubles dans la potasse quand l'acide sera de nature à ne pas former un sel double soluble avec la combinaison de l'oxyde avec la potasse;

3°. D'autres oxydes insolubles, à l'état de liberté, dans la potasse, pourront néanmoins former quelquefois un sel double soluble, et, par conséquent, se dissoudre quand on

les mettra en contact avec la potasse à l'état naissant, en présence du sel de potasse auquel ils peuvent se combiner;

4°. Lorsque l'oxyde est insoluble dans les alcalis, il se précipite, sans se redissoudre, quand on traite, par un excès de base alcaline, le sel qui le renferme. Ce dernier cas se présente lorsque l'oxyde précipité ne peut former un sel double soluble.

La propriété que possède l'acide arsénieux de rendre soluble dans les alcalis des oxydes insolubles, et d'empêcher la dissolution des oxydes habituellement solubles, se rencontre aussi dans un grand nombre d'acides organiques, de même que dans quelques sulfures.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AOUT 1851.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
															A MIDI.	à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	753,07	+19,6		753,15	+21,2		753,71	+21,3		756,56	+19,9		+22,6	+14,8	Couvert	O.
2	758,38	+20,4		758,91	+21,2		759,65	+21,9		760,56	+19,4		+22,4	+18,0	Couvert	O.
3	760,61	+19,9		760,54	+21,9		760,18	+22,4		760,00	+19,7		+23,2	+18,0	Couvert	N. O.
4	759,83	+21,5		759,27	+24,5		758,63	+25,7		759,01	+22,3		+26,0	+15,0	Nuageux	N. E.
5	759,69	+21,1		759,05	+25,8		758,56	+25,0		758,00	+21,9		+25,9	+17,4	Très-nuageux	N. N. E.
6	758,78	+20,6		757,78	+24,4		756,79	+26,3		757,00	+22,0		+26,6	+14,8	Beau	N. E.
7	755,24	+20,4		754,79	+25,4		754,06	+24,1		754,51	+18,4		+26,2	+15,7	Couvert	N. N. E.
8	753,16	+18,9		754,80	+21,8		754,37	+22,4		754,53	+20,2		+22,6	+16,7	Couvert	S.
9	755,30	+18,5		755,40	+21,9		756,00	+20,3		756,55	+17,4		+22,0	+17,6	Couvert	N. E.
10	758,09	+17,4		758,25	+17,8		757,89	+21,2		759,11	+17,0		+21,2	+16,5	Couvert	N.
11	759,98	+20,1		759,83	+22,9		759,38	+23,5		760,34	+18,5		+23,3	+14,4	Nuageux	N. O.
12	760,38	+23,6		759,96	+24,3		759,00	+25,5		758,62	+19,9		+25,9	+14,3	Beau	E.
13	757,27	+24,6		758,82	+28,2		754,61	+29,0		756,03	+22,6		+29,2	+15,4	Quelques éclaircies	S. E.
14	757,30	+20,5		756,67	+25,2		756,17	+25,8		756,11	+19,7		+27,1	+16,5	Beau	O.
15	756,75	+23,3		756,69	+24,1		756,25	+25,7		756,78	+20,8		+26,2	+17,4	Couvert	S. O.
16	758,91	+21,0		758,33	+23,4		757,87	+25,8		757,91	+20,6		+26,6	+15,8	Beau	O.
17	757,48	+22,6		756,75	+24,6		755,94	+25,2		755,88	+19,0		+26,8	+18,8	Très-nuageux	O.
18	758,13	+21,0		758,93	+21,7		759,53	+22,7		762,64	+17,1		+23,5	+16,4	Très-nuageux	O.
19	763,45	+16,7		763,32	+18,2		764,70	+19,8		765,42	+17,8		+19,9	+11,9	Nuageux	N.
20	765,37	+17,7		764,25	+22,2		762,93	+23,5		762,16	+20,1		+23,6	+11,6	Assez beau	N.
21	761,25	+22,9		760,18	+24,6		759,20	+26,0		759,29	+20,1		+26,6	+14,0	Vapeurs	O.
22	759,02	+21,7		757,92	+25,6		756,84	+27,0		756,46	+22,0		+27,3	+15,2	Beau	O. N. O.
23	755,30	+27,2		754,38	+30,0		753,20	+30,8		754,83	+23,0		+31,0	+14,7	Beau	S. S. O.
24	757,67	+20,5		756,77	+23,5		755,64	+24,2		755,50	+19,9		+24,9	+14,8	Nuageux	S. O.
25	759,80	+17,8		760,50	+20,0		761,70	+24,4		763,20	+16,8		+21,2	+13,4	Très-nuageux	O.
26	762,69	+20,0		761,48	+23,3		759,41	+24,7		758,66	+20,7		+24,2	+10,8	Couvert	S. O.
27	760,06	+20,5		759,40	+24,0		758 82	+ 25,0		757,90	+18,7		+25,5	+17,6	Très-nuageux	O. S. O.
28	748,62	+17,0		750,48	+15,8		751,17	+17,1		752,00	+13,2		+17,6	+16,7	Couvert	O. N. O.
29	750,76	+13,8		750,47	+11,8		749,18	+12,6		752,19	+ 9,9		+13,9	+10,0	Pluie	N. O.
30	757,04	+13,5		757,87	+14,4		758,88	+15,0		760,95	+12,5		+16,3	+ 7,5	Couvert	N. O. fort.
31	762,98	+13,6		763,74	+15,4		763,70	+16,8		764,65	+13,0		+16,9	+11,6	Couvert	N. N. O.
1	757,62	+19,8		757,39	+ 22,6		757,18	+23,1		757,58	+19,8		+23,9	+16,5	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	759,72	+21,1		759,26	+23,5		758,64	+24,7		759,19	+19,6		+25,2	+15,2	... Moy. du 11 au 20	Cour. 2,824
3	757,74	+18,9		757,56	+20,8		757,07	+22,1		757,79	+17,3		+22,3	+13,3	... Moy. du 21 au 31	Terr. 2,604
	758,34	+19,9		758,06	+22,2		757,07	+23,2		758,18	+18,9		+23,7	+14,9	... Moyenne du mois.....	+ 19°,3

RECHERCHE

Des substances inorganiques dans les sarments de vignes, ainsi que dans les feuilles, dans le raisin et dans les pepins;

PAR M. P. BERTHIER.

Pour faire cette recherche, on a opéré sur une souche de l'espèce dite *gamay*, âgée de six à sept ans, et cultivée dans une grève située à Nemours (Seine-et-Marne), au confluent du canal et de la rivière de Loing. Cette grève est extrêmement caillouteuse et sablonneuse, mais elle ne manque pas de fertilité, parce que son sous-sol, à moins de 1 mètre de profondeur, est rempli de sources notablement calcaires.

La souche a été choisie dans une vigne qui est en très-bon état de prospérité, et à laquelle on donne pour engrais principalement tout ce qui provient de la vigne elle-même (bois, feuilles, etc.), et les menus brins de bois et d'herbages que fournit la tonte d'une haie et des bordures d'un jardin.

La souche était d'une belle venue, et bien chargée de raisin parfaitement mûr. On l'a coupée tout entière, à l'époque de la vendange, au mois d'octobre 1850, et l'on a mis, d'une part, toutes les grappes, et, d'une autre part, tous les sarments garnis de leurs feuilles, qui étaient encore vertes, et l'on y a ajouté tout le bois que l'on avait recueilli dans la taille d'été, et aussi garni de ses feuilles. Le tout a été mis à sécher pendant cinq mois dans une chambre fermée.

Bois et feuilles. — Au mois de mars, tout le sarment et ses feuilles pesaient ensemble 450 grammes. On les a brûlés, ce qui a pu se faire très-facilement, et l'on a recueilli exactement les cendres, qui étaient blanches, et dont le

poids a été trouvé de 29^{gr},50. Mais, comme elles étaient mélangées d'une quantité assez grande de sable quartzeux, qui adhérait probablement aux feuilles, et qu'il y manquait, au contraire, une certaine quantité d'acide carbonique pour saturer la chaux, on trouve, en ayant égard à ces circonstances, que le poids de la cendre, supposée pure, ne serait que de 26^{gr},50, ce qui équivaut à 0,059.

Cette cendre, traitée par l'eau chaude et lavée, a fourni :

	gr	
Partie soluble (sels alcalins fondus)...	6,20	0,234
Partie insoluble (sels terreux).....	20,30	0,766
	26,50	1,000

par conséquent, 1,0000 de sarment fournissent :

Sels alcalins.....	0,0138	0,0590
Sels terreux.....	0,0452	

La partie soluble des cendres a été trouvée composée de :

	gr	
Sulfate de potasse.....	1,170	0,188
Chlorure de potassium.....	0,600	0,096
Carbonates alcalins.....	4,280	0,692
Silice gélatineuse.....	0,150	0,024
	6,200	1,000

La partie insoluble a donné à l'analyse :

	gr	
Carbonate de chaux.....	13,170	0,649
Carbonate de magnésie....	1,020	0,050
Phosphate de chaux.....	4,180	0,206
Phosphate de fer.....	0,510	0,025
Silice gélatineuse.....	1,420	0,070
	20,300	1,000

Ainsi la cendre entière renfermait :

Sulfate de potasse.....	0,0440	Sels alcalins. 0,2300
Chlorure de potassium ...	0,0220	
Carbonates alcalins.....	0,1640	
Carbonate de chaux.....	0,4982	Sels terreux. 0,7700
Carbonate de magnésie....	0,0385	
Phosphate de chaux.....	0,1570	
Phosphate de fer.....	0,0183	
Silice.....	0,0580	
	1,0000	

Raisin. — Les grappes de raisin récoltées sur la souche remplissaient une grande assiette. On les a laissées pourrir et se dessécher complétement sur cette assiette; alors elles ont pesé 70 grammes. Dans cet état, ayant été calcinées dans un creuset couvert, elles ont laissé 15 grammes de charbon, (= 0,21), et celui-ci ayant été brûlé, après avoir été porphyrisé, a donné 2^{gr},96 de cendres d'un gris blanc, (= 0,042). Ces cendres ont été trouvées composées de :

	gr			
Sulfate de potasse.....	0,150		0,050	
Chlorure de potassium.	0,080	1^{gr},560	0,027	0,521
Carbonates alcalins ...	1,330		0,444	
Carbonate de chaux...	0,300		0,105	
Carbonate de magnésie.	0,360	1^{gr},400	0,125	0,479
Phosphate de chaux...	0,700		0,235	
Silice.....	0,040		0,014	
	2,960		1,000	

En rapprochant ces différents résultats, on voit :

1°. Que la souche sèche pesait 450 grammes;
Et le raisin..... 70 »

2°. Que la souche a produit :

Cendres..... .... 26^{gr},50 = 0,0590

contenant :

Sels alcalins..... 6^{gr},20 = 0,0138
Sels terreux..... 20^{gr},30 = 0,0452

3°. Tandis que le raisin a produit :

Cendres..... 2gr,96 = 0,0420

contenant :

Sels alcalins..... 1gr,56 = 0,0225
Sels terreux..... 1gr,40 = 0,0195

4°. Et qu'ainsi la souche renfermait :

9 fois autant de matières inorganiques que le raisin ;
4 fois autant de sels alcalins ;
14 fois autant de sels terreux, et entre autres,
6 à 7 fois autant de phosphates.

Il est évident, d'après cela, que les substances alcalines sont plus nécessaires encore pour la croissance du bois et des feuilles que pour la production du raisin, et que celui-ci a besoin de phosphate de chaux, tout comme le bois. Le conseil que l'on a donné de fournir principalement des amendements phosphatés aux jeunes vignes qui ne sont pas encore en rapport, et de réserver les amendements alcalins pour les vignes qui sont assez âgées pour produire du fruit, ne s'accorde donc pas avec les faits observés.

Si l'on en juge d'après les analyses qui ont été faites de différents vins, le jus de raisin clarifié ne doit contenir qu'une faible proportion de matières inorganiques (potasse et chaux à l'état de tartrates), et les cendres que donne le raisin doivent provenir en grande partie de la raffe, de la peau, de la substance vasculaire et cellulaire et des pepins, toutes matières qui constituent le marc dans l'acte de la vinification. La quantité de substances alcalines que renferme le vin n'est donc qu'une portion minime de la quantité totale que la culture enlève au sol, et ne peut, par conséquent, pas lui servir de mesure. Les vignes les plus épuisantes, sous ce rapport, ne doivent pas être celles qui sont les plus productives, mais celles qui végètent avec énergie, et qui donnent naissance à un grand volume de bois et à de larges feuilles,

d'autant plus qu'il est à remarquer que le marc du vin retourne presque toujours dans le sol avec les fumiers.

Une vigne de l'étendue d'un hectare, qui contiendrait 10000 souches semblables à celle qui a été analysée, enlèverait annuellement au sol environ 75 kilogrammes de sels alcalins; savoir : 60 kilogrammes pour les sarments et les feuilles, et 15 kilogrammes pour le fruit.

Pepins de raisin rouge. — On s'est procuré des pepins bien dégarnis de parenchyme, en prenant du marc de raisin au sortir du pressoir où l'on venait de le faire passer pour préparer du vin blanc, en délayant ce marc dans une grande quantité d'eau continuellement agitée, et en recueillant tous les pepins qui sont tombés au fond du vase. On a achevé de les purifier en les froissant entre les mains dans un courant d'eau, et enfin on les a mis à sécher spontanément pendant plusieurs mois dans une chambre fermée. Dans cet état, ils ont donné 0,214 de charbon par calcination en vase clos, et 0,020 de cendres blanches par combustion dans un test. L'analyse de ces cendres a montré qu'elles étaient composées de :

Sulfate de potasse....	0,0007		0,035	
Chlorure de potassium.	0,0003	0,0037	0,015	0,185
Carbonates alcalins....	0,0027		0,135	
Phosphate de chaux...	0,0100		0,500	
Carbonate de chaux...	0,0035	0,0163	0,175	0,815
Carbonate de magnésie.	0,0028		0,140	
	0,0200		1,000	

Comme cette graine est fort petite et fort dure, son enveloppe ligneuse doit avoir un poids relatif considérable; il en résulte que l'amande doit renfermer une très-grande quantité de phosphate de chaux, car on sait que les cendres du bois sont essentiellement composées de carbonates de chaux et de potasse.

Feuilles. — On sait qu'en général les feuilles sont les

parties des végétaux qui produisent le plus de cendres. J'ai constaté ce fait sur la vigne, en analysant tant les feuilles vivantes que les feuilles mortes.

Feuilles vivantes. — Les feuilles vivantes ont été cueillies au moment de leur plus grand développement, au mois de juillet : 2000 grammes de ces feuilles ayant été placées sur le sol d'une chambre fermée, et conservées ainsi pendant six semaines, en les retournant fréquemment, se sont réduits à 500 grammes, (= 0,250). Dans cet état, sans être aussi sèches que possible, elles se sont brûlées assez facilement, et elles ont laissé 42 grammes de cendres supposées pures, ou 0,021 du poids des feuilles vertes et 0,084 du poids des feuilles sèches. Ces cendres étaient composées de :

Sulfate de potasse.....	0,070	Sels alcalins. 0,150	
Chlorure de potassium...	0,008		
Carbonates alcalins.....	0,072		
Carbonate de chaux.....	0,510	Sels terreux. 0,850	
Carbonate de magnésie...	0,034		
Phosphate de chaux.....	0,153		
Phosphate de fer.....	0,051		
Silice.....	0,102		
	1,000		

Les feuilles vertes renfermaient donc 0,0031 de sels alcalins, et les feuilles sèches 0,0126 au moins.

Feuilles mortes. — Les feuilles mortes ont été recueillies sur les souches mêmes, au moment où elles étaient près de tomber, sans pourtant avoir encore perdu leur couleur verte. On en a fait sécher 1500 grammes dans une chambre fermée pendant deux mois, et l'on a trouvé que leur poids s'était alors réduit à 500 grammes, (= 0,33). Elles avaient encore une teinte verte prononcée, mais elles se brisaient aisément lorsqu'on les froissait entre les mains, et elles se sont brûlées très-rapidement. Elles ont laissé 56^{gr},70 de cendres ramenées à l'état de pureté par le calcul, (= 0,1134),

et elles contenaient :

Sulfate de potasse.....	0,0229	Sels alcalins. 0,0882
Chlorure de potassium...	0,0141	
Carbonates alcalins.....	0,0512	
Carbonate de chaux.....	0,6262	Sels terreux. 0,9118
Carbonate de magnésie...	0,0866	
Phosph. de chaux et de fer.	0,1327	
Silice	0,0663	
	1,0000	

Les feuilles brutes renfermaient donc 0,0033 de sels alcalins, et les feuilles sèches 0,010.

Ainsi les quantités de matières inorganiques contenues dans le bois feuillu, les feuilles vivantes et les feuilles mortes, desséchés à l'air, sont entre elles :

:: 0,0059 (bois) : 0,084 (feuilles vivantes) et 0,1134 (f. mortes);

les quantités des substances alcalines :

:: 0,0138 (bois) : 0,0126 (f. vivantes) et 0,0100 (f. mortes),

et les quantités des sels terreux :

:: 0,0452 (bois) : 0,0714 (f. vivantes) et 0,1034 (f. mortes).

Le bois nu devait donc avoir à peu près la même teneur alcaline que les feuilles vivantes; malheureusement on n'en a pas fait la recherche expérimentale.

Il résulte de ces données que les matières inorganiques sont pour la vigne, comme pour la plupart des végétaux, en beaucoup plus forte proportion dans les feuilles que dans le bois; mais elles nous apprennent, en outre, que les cendres des feuilles sont beaucoup moins alcalines que les cendres du bois, et que néanmoins les matières alcalines se trouvent distribuées à peu près uniformément dans les diverses parties du végétal.

La séve ascendante monte jusque dans les feuilles où elle s'infiltre en tous sens, et dans lesquelles elle subit une évaporation considérable, et l'on peut penser que, par suite de cette évaporation et des modifications chimiques qu'elle

éprouve, elle se dépouille de la plus grande partie des substances terreuses qu'elle tenait en dissolution ; tandis que la séve descendante ramène dans le corps du végétal les sels qui sont encore solubles, et entre autres une grande portion des sels alcalins.

Addition.

Analyse du raisin frais. — Pour achever d'éclaircir ce sujet par des données positives, j'ai recherché les substances inorganiques dans les différentes parties du raisin fraîchement récolté, en profitant de l'époque de la vendange. J'ai examiné deux espèces de raisin : 1° du chasselas blanc cueilli sur une treille des environs de Paris, et 2° du raisin noir qui paraissait appartenir à l'espèce *pineau,* et provenant d'une vigne située aussi dans la banlieue de Paris. On a détaché tous les grains des grappes, et l'on a mis a part les *raffes* dont on a pris le poids. On a complétement écrasé ces grains en les froissant entre les mains, puis on les a comprimés autant qu'il a été possible dans un linge par torsion, mais sans les faire passer sous la presse, en sorte que le marc était encore très-humide ; on l'a pesé dans cet état et l'on a eu le poids du jus par différence. Celui-ci étant un peu trouble, on l'a jeté sur un filtre et l'on a pu l'avoir parfaitement clair. Il était limpide, mais il a promptement pris une légère teinte feuille-morte au contact de l'air. En le faisant évaporer, cette teinte s'est foncée et elle a passé au brun-noir, puis le sirop a pris la consistance de la mélasse, il s'est boursouflé, et la matière est devenue tellement combustible, qu'elle s'embrasait spontanément au fond de la capsule, alors même qu'elle était encore molle à la partie supérieure. Le tout a été complétement incinéré dans une capsule de platine, et il en a été de même séparément des raffes et du marc. Enfin on a fait une analyse sommaire des trois cendres, en s'attachant spécialement au dosage relatif des sels alcalins et des matières terreuses. Voici les résultats.

Chasselas blanc. Il a donné :

Raffes.....	0,042		0,00060
Marc.....	0,220	cendres.	0,00110
Jus filtré.....	0,738		0,00194
	1,000		0,00364

Ainsi

1,00000 de raffes produisent :	cendres....	0,01431
de marc.....		0,05000
de jus.....		0,00263

Ces cendres ont été trouvées composées de :

	Raffes.	Marc.	Jus.
Sels alcalins.....	0,00020	0,00060	0,00100
Phosphate de chaux.....	0,00014	0,00030	0,00047
Carbonate de chaux.....	0,00026	0,00012	0,00035
Carbonate de magnésie...	»	0,00008	0,00012
	0,00060	0,00110	0,00194

Le raisin entier contenait par conséquent :

Sels alcalins.....	0,00180	0,00180
Phosphate de chaux.....	0,00091	
Carbonate de chaux.....	0,00073	0,00184
Carbonate de magnésie...	0,00020	
	0,00364	

Les sels alcalins consistent essentiellement en carbonate, mais ils contenaient en outre une quantité notable de sulfate et une trace de chlorure, et ceux qui provenaient du marc renfermaient en outre une petite quantité de phosphate. Le phosphate de chaux était à peine coloré, et ne contenait qu'une trace d'oxyde de fer.

Raisin noir. Il a donné :

Raffes.....	0,036		0,00060
Marc.....	0,240	cendres.	0,00110
Jus filtré.....	0,724		0,00298
	1,000		0,00468

Ainsi

1,00000 de raffes produisent : cendres...	0,01700
de marc.....	0,04600
de jus.....	0,00400

Ces cendres ont donné à l'analyse :

	Raffes.	Marc.	Jus.
Sels alcalins.....	0,00020	0,00060	0,00154
Phosphate de chaux.....	0,00014	0,00030	0,00072
Carbonates de chaux et de magnésie.....	0,00026	0,00020	0,00072
	0,00060	0,00110	0,00298

Le raisin entier contenait par conséquent :

Sels alcalins.....	0,00234	0,00234
Phosphate de chaux....	0,00116	0,00234
Carbonates de chaux et de magnésie.....	0,00118	
	0,00468	

Il y a d'ailleurs à faire sur la nature des cendres les mêmes observations que pour le raisin blanc.

On voit que ces deux raisins ont donné des résultats presque identiques. Seulement le jus de raisin noir a laissé un peu plus de cendres que le jus de raisin blanc. Mais l'un et l'autre ne renferment qu'une très-faible proportion de sels alcalins. C'est au reste ce qu'avait déjà trouvé M. Bouchardat, à qui l'on doit des travaux importants sur la culture de la vigne et sur la fabrication des vins ; car, en analysant des jus filtrés provenant de plusieurs sortes de raisins, il n'y a jamais rencontré plus de 0,00067 de potasse (calculée probablement à l'état caustique et anhydre), et il a vu que la proportion de cet alcali descendait même quelquefois à 0,00045. Il ne s'est pas occupé des substances terreuses, mais il dit que quand les vins sont devenus potables, ils ne contiennent presque plus de chaux, et qu'ils

ne laissent par évaporation que 0,022 de résidu sec ; il n'a pas brûlé ce résidu pour savoir ce qu'il laisse de cendre.

Quoi qu'il en soit, il ressort de tout ce qui vient d'être dit, que ce n'est ni le vin, ni même le raisin qui enlève au sol l'alcali que la culture de la vigne exige, mais que c'est le bois et les feuilles qui en absorbent la plus grande partie.

RECHERCHES DIOPTRIQUES ;

PAR M. C.-F. GAUSS.

(Mémoire présenté à la Société royale de Gœttingue, le 10 décembre 1840 ; imprimé dans les *Abhandlungen der kœniglichen Gesellschaft der Wissenschaften su Gœttingen*, tome Ier.)

TRADUIT PAR M. A. BRAVAIS.

La considération de la marche de la lumière à travers les lentilles, dans le cas d'une faible inclinaison des rayons sur l'axe, a conduit les géomètres à des résultats d'une élégance remarquable, mais qui, malgré les recherches de Cotes, Euler, Lagrange et Mobius, n'ont point encore complétement épuisé la question. La circonstance que l'épaisseur des lentilles se trouve négligée, dans les travaux de ces mathématiciens, leur ôte le caractère d'une rigueur absolue, et quoique, dans certains cas, l'hypothèse des épaisseurs infiniment petites simplifie beaucoup les formules, dans plusieurs autres on peut, sans sacrifier la simplicité des lois théoriques, tenir compte de la cause d'erreur que nous venons d'indiquer. Déjà cette hypothèse affecte d'une manière fâcheuse les premiers énoncés de la dioptrique, et entre autres la définition de la distance focale que la plupart des auteurs comptent à partir du centre de la lentille, en ajoutant que son épaisseur peut être considérée comme

infiniment petite. Pour les lentilles de dimensions finies que l'on peut avoir à employer, il en résulte, dans la valeur de la distance focale, une indétermination de même ordre que l'épaisseur de la lentille. D'autres fois, on compte la distance focale, soit de la surface antérieure, soit de la surface postérieure, soit du milieu de l'intervalle qui les sépare, soit aussi de son centre optique, ou bien encore on la détermine d'après les rapports de grandeur existant entre un objet très-éloigné et son image, mode de détermination qui, d'ailleurs, est plus convenable que tous les autres.

On verra, dans les recherches suivantes, que la considération de l'épaisseur de la lentille n'ôte point aux formules leur simplicité première, pourvu que l'on se borne au cas des rayons très-peu inclinés sur l'axe, en négligeant l'aberration de sphéricité.

ARTICLE I. — On prendra, pour fixer la position des divers points du système que nous allons avoir à considérer, trois axes rectangulaires, dont l'un sera l'axe commun de toutes les surfaces réfringentes successives; les abscisses x se compteront sur cet axe, dans le sens même de la marche de la lumière, et à partir d'un point arbitrairement choisi.

Considérons d'abord l'effet d'une première réfraction, et supposons que le quotient de $\frac{1}{n}$ par $\frac{1}{n'}$ représente le quotient du sinus de l'angle que fait le rayon avec la normale dans le premier milieu par le sinus de l'angle avec la normale dans le second milieu. Nommons M le centre de la première surface sphérique réfringente, N le point où elle est rencontrée par l'axe, et représentons par les mêmes lettres les abscisses de ces deux points. Soit, de plus, $r = \mathrm{M} - \mathrm{N}$, r étant la valeur algébrique du rayon de la surface réfringente; enfin, soient P le point où un rayon lumineux voisin de l'axe vient percer cette surface, et θ l'angle aigu que forme la droite MP avec l'axe.

On peut écrire les deux équations de la trajectoire du rayon incident, sous la forme

$$y = \frac{\beta}{n}(x - \mathrm{N}) + b,$$

$$z = \frac{\gamma}{n}(x - \mathrm{N}) + c;$$

celles du rayon réfracté, sous la forme

$$y = \frac{\beta'}{n'}(x - \mathrm{N}) + b',$$

$$z = \frac{\gamma'}{n'}(x - \mathrm{N}) + c'.$$

Il s'agit de trouver les relations qui lient β', γ', b', c' à β, γ, b, c.

Pour le point P, on a

$$x = \mathrm{N} + r(1 - \cos\theta),$$

et, comme ce point appartient également au rayon incident et au rayon réfracté, on aura

$$\frac{\beta}{n} r(1 - \cos\theta) + b = \frac{\beta'}{n'} r(1 - \cos\theta) + b'.$$

Mais β, β', θ, sont des infiniment petits du premier ordre; on aura donc, aux grandeurs près du troisième ordre,

$$(1)\quad \left\{ \text{et de même} \right. \qquad b' = b, \qquad c' = c.$$

Soit Q le point où le rayon incident, prolongé s'il le faut, vient percer le plan mené par M normalement à l'axe; soit Q′ le point de rencontre du rayon réfracté avec le même plan : les trois points M, Q, Q′, étant tous les trois situés dans le plan d'incidence, seront en ligne droite. Si l'on désigne par λ, λ' les angles que la droite de jonction de ces trois points fait avec PQ et avec PQ′, les quantités MQ sin λ, MQ′ sin λ' représenteront les perpendiculaires abaissées de

M sur PQ et PQ′, et devront être entre elles dans le rapport des sinus d'incidence et de réfraction, c'est-à-dire comme $\frac{1}{n}$ est à $\frac{1}{n'}$: d'où l'on déduit

$$MQ' = \frac{n \cdot MQ \sin\lambda}{n' \sin\lambda'}.$$

Or, au point Q, on a

$$y = b + \frac{\beta r}{n},$$

$$z = c + \frac{\gamma r}{n};$$

au point Q′,

$$y = b' + \frac{\beta' r}{n'},$$

$$z = c' + \frac{\gamma' r}{n'};$$

et, comme les coordonnées y, z du point Q doivent être avec les coordonnées homologues de Q′ dans le même rapport que MQ avec MQ′, on aura, rigoureusement,

$$b' + \frac{\beta' r}{n'} = \frac{n \sin\lambda}{n' \sin\lambda'}\left(b + \frac{\beta r}{n}\right),$$

$$c' + \frac{\gamma' r}{n'} = \frac{n \sin\lambda}{n' \sin\lambda'}\left(c + \frac{\gamma r}{n}\right),$$

ou, ce qui revient au même,

$$\beta' = \frac{nb + \beta r}{r}\,\frac{\sin\lambda}{\sin\lambda'} - \frac{n' b'}{r},$$

$$\gamma' = \frac{nc + \gamma r}{r}\,\frac{\sin\lambda}{\sin\lambda'} - \frac{n' c'}{r}.$$

Mais, d'autre part, λ, λ' diffèrent très-peu d'un angle droit, et $\frac{\sin\lambda}{\sin\lambda'}$ ne différera de l'unité que d'une quantité du deuxième ordre ; ainsi l'on aura, au troisième ordre près,

$$(2)\qquad \begin{cases} \beta' = \beta - \dfrac{n' - n}{r}\, b = \beta + \dfrac{n' - n}{N - M}\, b, \\ \gamma' = \gamma - \dfrac{n' - n}{r}\, c = \gamma + \dfrac{n' - n}{N - M}\, c. \end{cases}$$

Les équations (1) et (2) font connaître la route du rayon réfracté et résolvent le problème.

Ces formules peuvent s'appliquer au cas de la réflexion de la lumière, en y supposant $n' = -n$; la même remarque peut être étendue aux considérations qui vont suivre.

ARTICLE II. — Pour résoudre la question générale de la détermination de la marche de la lumière après $\mu + 1$ réfractions, j'adopterai les notations suivantes :

N^o, N', N'',..., N^{μ} seront les points où l'axe est coupé par les $\mu + 1$ surfaces réfringentes, et ces mêmes lettres représenteront aussi les abscisses de ces points ;

M^o, M', M'',..., M^{μ} seront les centres de ces mêmes surfaces, et représenteront aussi les abscisses de ces centres ;

n^o, n', n'',..., $n^{\mu+1}$ seront des nombres proportionnels aux indices de réfraction principaux des milieux successifs.

On sait que ces nombres représentent les vitesses de la lumière dans ces divers milieux, si l'on adopte le système de l'émission, et les inverses de ces vitesses, si l'on adopte le système des ondulations.

Dans le cas où le dernier milieu serait de même nature que le premier, on aurait

$$n^{\mu+1} = n^o.$$

Les équations de la route initiale du rayon lumineux étant écrites sous la forme

$$y = \frac{\beta^o}{n^o}(x - N^o) + b^o,$$

$$z = \frac{\gamma^o}{n^o}(x - N^o) + c^o,$$

celles relatives à la route de ce rayon, lorsqu'il aura subi sa première réfraction, seront

$$y = \frac{\beta'}{n'}(x - N^o) + b^o,$$

$$z = \frac{\gamma'}{n'}(x - N^o) + c^o,$$

que l'on peut aussi mettre (¹) sous la forme

$$y = \frac{\beta'}{n'}(x - \mathrm{N}') + b',$$

$$z = \frac{\gamma'}{n'}(x - \mathrm{N}') + c'.$$

De même, après la seconde réfraction, ces équations deviendront

$$y = \frac{\beta''}{n''}(x - \mathrm{N}') + b',$$

$$z = \frac{\gamma''}{n''}(x - \mathrm{N}') + c',$$

et l'on pourra écrire

$$y = \frac{\beta''}{n''}(x - \mathrm{N}'') + b'',$$

$$z = \frac{\gamma''}{n''}(x - \mathrm{N}'') + c''.$$

Cette série d'équations continuera jusqu'à la dernière trajectoire, route finale du rayon émergent, dont je représenterai les équations par

$$y = \frac{\beta^{\mu+1}}{n^{\mu+1}}\left(x - \mathrm{N}^{\mu}\right) + b^{\mu},$$

$$z = \frac{\gamma^{\mu+1}}{n^{\mu+1}}\left(x - \mathrm{N}^{\mu}\right) + c^{\mu},$$

et, en désignant

$\beta^{\mu+1}$, $\gamma^{\mu+1}$, $n^{\mu+1}$, N^{μ}, b^{μ}, c^{μ}, par β^*, γ^*, n^*, N^*, b^*, c^*,

on aura

$$y = \frac{\beta^*}{n^*}(x - \mathrm{N}^*) + b^*,$$

$$z = \frac{\gamma^*}{n^*}(x - \mathrm{N}^*) + c^*.$$

(¹) En faisant

$$b^0 + \frac{\beta'}{n'}(\mathrm{N}' - \mathrm{N}^0) = b',$$

$$c^0 + \frac{\gamma'}{n'}(\mathrm{N}' - \mathrm{N}^0) = c'.$$

A. B.

Posons maintenant, pour abréger,

$$\begin{cases} \dfrac{N'-N^0}{n'}=t', \quad \dfrac{N''-N'}{n''}=t'', \quad \dfrac{N'''-N''}{n'''}=t''', \ldots, \quad \dfrac{N^\mu-N^{\mu-1}}{n^\mu}=t^\mu, \\ \dfrac{n'-n^0}{N^0-M^0}=u^0, \quad \dfrac{n''-n''}{N'-M'}=u', \quad \dfrac{n'''-n''}{N''-M''}=u'', \ldots, \quad \dfrac{n^{\mu+1}-n^\mu}{N^\mu-M^\mu}=u^\mu, \end{cases}$$

et représentons t^μ et u^μ par t^*, u^*.

Nous aurons, en vertu des équations (2) de l'article I, et de la note de la page précédente,

$$\begin{aligned} \beta' &= \beta^0 + u^0 b^0, \\ \gamma' &= \gamma^0 + u^0 c^0, \\ b' &= b^0 + t' \beta', \\ c' &= c^0 + t' \gamma'. \end{aligned}$$

Nous aurons de même, pour le rayon qui vient de subir la deuxième réfraction,

$$\begin{aligned} \beta'' &= \beta' + u' b', \\ \gamma'' &= \gamma' + u' c', \\ b'' &= b' + t'' \beta'', \\ c'' &= c' + t'' \gamma'', \end{aligned}$$

et ainsi de suite, pour les autres branches successives, jusqu'à la branche finale à laquelle se rapportent les coefficients β^*, γ^*, b^*, c^*. De la manière dont les quantités β^0, b^0, β', b', β'', b'',..., dérivent les unes des autres, il résulte que β^*, b^* sont exprimées linéairement en fonction de β^0, b^0, et il en est de même pour γ^*, c^*, en fonction de γ^0, c^0. Ainsi l'on pourra écrire

$$(4) \qquad \begin{cases} b^* = g b^0 + h \beta^0, \\ \beta^* = k b^0 + l \beta^0, \end{cases}$$

g, h, k, l étant certaines combinaisons de termes dépendant de u^0, t', u', t'', u'', etc.

Si, maintenant, nous adoptons les symboles établis par Euler (*Commentarii Novæ Academiæ Petropolitanæ,*

tome IX), il viendra

$$(5)\quad \begin{cases} g = (u^0, t', u'', t, u, \ldots, t^*), \\ h = (t', u', t'', u, \ldots, t^*), \\ k = (u^0, t', u', t'', u, \ldots, t^*, u^*), \\ l = (t', u', t'', u'', \ldots, t^*, u^*). \end{cases}$$

Pour l'intelligence de ces équations symboliques, il faut se rappeler qu'Euler désigne par

$$\begin{aligned} \mathrm{A} &= (a), \\ \mathrm{A}' &= (a, a'), \\ \mathrm{A}'' &= (a, a', a''), \\ \mathrm{A}''' &= (a, a', a'', a'''), \text{ etc.,} \end{aligned}$$

les valeurs des quantités A, A', A'', A''',..., qui se déduisent des équations suivantes :

$$\begin{aligned} \mathrm{A} &= a, \\ \mathrm{A}' &= a'\mathrm{A} + 1, \\ \mathrm{A}'' &= a''\mathrm{A}' + \mathrm{A}, \\ \mathrm{A}''' &= a'''\mathrm{A}'' + \mathrm{A}', \text{ etc.,} \end{aligned}$$

$a, a', a'', a''', \ldots$, étant une série de quantités quelconques préalablement données (1).

La même loi de formation successive s'applique évidemment aux quantités c et γ; ainsi l'on a

$$(4)\quad \begin{cases} c^* = gc^0 + h\gamma^0, \\ \gamma^* = kc^0 + l\gamma^0. \end{cases}$$

Les équations (3), (4), (5) résolvent la question proposée de la manière la plus générale.

---

(1) Il est clair que A, A', A'', etc., sont les numérateurs successifs des réduites de la fraction continue

$$a + \cfrac{1}{a' + \cfrac{1}{a'' + \ldots}};$$

que $\frac{k}{l}$ est la dernière réduite de

$$u^0 + \cfrac{1}{t' + \cfrac{1}{u' \ldots + \cfrac{1}{t^* + \frac{1}{u^*}}}},$$

et que $\frac{g}{h}$ en est l'avant-dernière, toujours de rang pair. A. B.

ARTICLE III. — Euler a fait connaître les principales propriétés que possèdent les séries dont nous venons de parler. Les suivantes vont nous être utiles.

D'abord, on a toujours

$$(a, a', a'', \ldots, a^{\lambda})(a', a'', \ldots, a^{\lambda+1}) - (a, a', a'', \ldots, a^{\lambda+1})(a', a'', \ldots, a^{\lambda}) = \pm 1,$$

le signe + devant être préféré si λ est impair, et le signe — dans le cas contraire.

Ensuite, on peut renverser l'ordre des quantités a, a', a'', $\ldots$, a^{λ}, sans troubler la valeur du terme correspondant, c'est-à-dire que l'on a

$$(a, a', a'', \ldots, a^{\lambda}) = (a^{\lambda}, a^{\lambda-1}, \ldots, a'', a', a).$$

On déduit de là

$$gl - hk = 1.$$

On en déduit aussi, en revenant de b^*, β^*, c^*, γ^*, à b^0, β^0, c^0, γ^0, $\ldots$, par les équations (4),

$$\begin{aligned} b^0 &= lb^* - h\beta^*, \\ \beta^0 &= -kb^* + g\beta^*, \\ c^0 &= lc^* - h\gamma^*, \\ \gamma^0 &= -kc^* - g\gamma^* \ (^1). \end{aligned}$$

ARTICLE IV. — Soit P un point pris arbitrairement sur la route initiale du rayon incident, et soient ξ, η, ζ ses coordonnées; on a

$$n^0\eta = \beta^0(\xi - N^0) + n^0 b^0,$$

et si l'on substitue à b^0 et β^0 leurs valeurs en b^*, β^*, on aura

$$n^0\eta = (g\beta^* - kb^*)(\xi - N^0) - n^0(h\beta^* - lb^*),$$

(1) On pourrait aussi faire revenir le rayon lumineux dans un sens inverse; alors la série t', t'', $\ldots$, t^{μ} se change en t^{μ}, $t^{\mu-1}$, $\ldots$, t'; la série u^0, u', $\ldots$, $u^{\mu-1}$, u^{μ}, en u^{μ}, $u^{\mu-1}$, $\ldots$, u', u^0; h et k conservent leurs valeurs, l et g s'échangent entre eux; en outre, à cause du changement de direction de l'axe des x positives, β^0, γ^0, β^*, γ^* doivent changer de signe.

A. B.

d'où l'on déduit

$$b^* = \frac{n^o \eta + [n^o h - g(\xi - N^o)]\,\beta^*}{n^o l - k(\xi - N^o)}.$$

Substituons cette valeur dans l'équation en x, y de la route finale du rayon lumineux, c'est-à-dire en

$$y = \frac{\beta^*}{n^*}(x - N^*) + b^*,$$

et faisons, pour abréger,

$$N^* - \frac{n^o h - g(\xi - N^o)}{n^o l - k(\xi - N^o)}\, n^* = \xi^*,$$

$$\frac{n^o \eta}{n^o l - k(\xi - N^o)} = \eta^*:$$

nous aurons

$$y = \eta^* + \frac{\beta^*}{n^*}(x - \xi^*)$$

pour l'équation en x, y de la route finale du rayon émergent.

Si nous opérions de même sur

$$n^o \zeta = \beta^o (\xi - N^o) + n^o c^o,$$

et si nous posions

$$\frac{n^o \zeta}{n^o l - k(\xi - N^o)} = \zeta^*,$$

nous aurions aussi

$$z = \zeta^* + \frac{\gamma^*}{n^*}(x - \xi^*).$$

Nommons maintenant P* le point dont les coordonnées sont égales à ξ^*, η^*, ζ^*; il est clair que ce point sera toujours situé sur la route finale du rayon émergent, et, comme ses coordonnées ne dépendent pas des éléments b^o, β^o, c^o, γ^o, qui fixent la direction de la route initiale, mais seulement des coordonnées du point P, ainsi que de la position, de la forme et des pouvoirs réfringents des surfaces dirimantes, il en résulte que, P étant considéré comme un objet réel ou virtuel, P* en sera l'image.

Les points P, P* (1) sont situés dans un plan passant par l'axe des x, et le rapport de leurs distances à l'axe est celui de l'unité au nombre $\frac{n^0}{n^0 l - k(\xi - N^0)}$; le signe positif ou négatif de cette expression indiquera si ces points sont situés du même côté de l'axe, ou de côtés opposés. Enfin, si l'on donne au point P une forme finie, mais très-petite, dans un plan normal à l'axe, il se formera en P* une image de forme analogue, droite ou renversée, selon que l'expression

$$\frac{n^0}{n^0 l - k(\xi - N^0)} = g + \frac{k}{n^*}(\xi^* - N^*)$$

sera positive ou négative.

Article V. — Si, au lieu de rapporter les équations des routes initiale et finale du rayon qui traverse le système aux points N^0, N^*, on les rapporte à deux autres points Q, Q* situés sur ces mêmes branches, et dont les abscisses seront aussi représentées par Q, Q*, on aura

$$y = \frac{\beta^0}{n^0}(x - Q) + B,$$

$$z = \frac{\gamma^0}{n^0}(x - Q) + C,$$

pour la route initiale du rayon, et

$$y = \frac{\beta^*}{n^*}(x - Q^*) + B^*,$$

$$z = \frac{\gamma^*}{n^*}(x - Q^*) + C^*,$$

pour sa route finale; les constantes B, C, B*, C* seront données par les équations

$$B = b^0 - \frac{N^0 - Q}{n^0}\beta^0 = b^0 - 0\beta^0,$$

$$C = c^0 - \frac{N^0 - Q}{n^0}\gamma^0 = c^0 - 0\gamma^0,$$

(1) Ces points forment deux foyers conjugués du système des lentilles.
A. B.

$$B^* = b^* + \frac{Q^* - N^*}{n^*}\beta^* = b^* + \theta^*\beta^*,$$

$$C^* = c^* + \frac{Q^* - N^*}{n^*}\gamma^* = c^* + \theta^*\gamma^*,$$

où l'on a introduit, pour abréger, les auxiliaires θ, θ^*.

Si l'on porte, dans ces deux dernières équations, les valeurs de b^*, c^* tirées des équations (4), et si l'on y remplace b°, c° par $B + \theta\beta^\circ$, $C + \theta\gamma^\circ$, on aura

$$B^* = (g + \theta^* k)B + (h + \theta g + \theta\theta^* k + \theta^* l)\beta^\circ,$$
$$C^* = (g + \theta^* k)C + (h + \theta g + \theta\theta^* k + \theta^* l)\gamma^\circ.$$

Les équations (4) donnent aussi les valeurs de β^*, γ^*, et, en y remplaçant b°, c° par les valeurs ci-dessus, on aura

$$\beta^* = kB + (l + k\theta)\beta^\circ,$$
$$\gamma^* = kC + (l + k\theta)\gamma^\circ.$$

Donc, si l'on écrit

$$G = g + \theta^* k,$$
$$H = h + \theta g + \theta\theta^* k + \theta^* l,$$
$$K = k,$$
$$L = l + \theta k,$$

on aura

$$B^* = GB + H\beta^\circ, \qquad C^* = GC + H\gamma^\circ,$$
$$\beta^* = KB + L\beta^\circ, \qquad \gamma^* = KC + L\gamma^\circ.$$

Les coefficients G, H, K, L satisfont à l'équation

$$GL - KH = 1.$$

Pour établir la relation la plus simple possible entre les routes initiale et finale du rayon lumineux, il est convenable de choisir sur l'axe quatre points fixes, jouissant de propriétés remarquables. Nous nommerons E, E* les deux premiers de ces quatre points, ces lettres représentant aussi les abscisses de ces points.

Nous poserons

$$E = N^\circ - \frac{n^\circ(1 - l)}{k},$$

$$E^* = N^* + \frac{n^*(1 - g)}{k},$$

pour fixer la position de ces points, et nous en déduirons

$$\theta = \frac{1-l}{k}, \quad \theta^* = \frac{(1-g)}{k},$$

$$G = 1, \quad H = 0, \quad K = k, \quad L = 1.$$

Alors, les équations de la route initiale deviendront

$$y = \frac{\beta^\circ}{n^\circ}(x - E) + B,$$

$$z = \frac{\gamma^\circ}{n^\circ}(x - E) + C,$$

et celles de la route finale

$$y = \frac{\beta^\circ + kB}{n^*}(x - E^*) + B,$$

$$z = \frac{\gamma^\circ + kC}{n^*}(x - E^*) + C.$$

Il importe de remarquer que l'intersection du rayon initial avec le plan $x = E$, et l'intersection du rayon final avec le plan $x = E^*$, sont sur une même droite parallèle à l'axe.

On aura deux autres points remarquables F, F*, en posant

$$F = N^\circ + \frac{n^\circ l}{k} = E + \frac{n^\circ}{k},$$

$$F^* = N^* - \frac{n^* g}{k} = E^* - \frac{n^*}{k};$$

on en déduit

$$\theta = -\frac{l}{k}, \quad \theta^* = -\frac{g}{k},$$

$$G = 0, \quad H = -\frac{1}{k}, \quad K = k, \quad L = 0.$$

Alors, les équations de la route initiale étant

$$y = \frac{\beta^\circ}{n^\circ}(x - F) + B',$$

$$z = \frac{\gamma^\circ}{n^\circ}(x - F) + C',$$

celles de la route finale seront

$$y = \frac{k\,B'}{n^*}(x - F^*) - \frac{\beta^o}{k},$$

$$z = \frac{k\,C'}{n^*}(x - F^*) - \frac{\gamma^o}{k}.$$

ARTICLE VII. — Si, dans les équations de la route initiale rapportée au point E, on change β^o en $\beta^o + kB$, γ^o en $\gamma^o + kC$, n^o en n^*, on obtient une droite passant par le même point, et parallèle à la route finale du rayon; on obtiendrait le même résultat, en supposant que le rayon initial se brise au point où son abscisse est égale à E, en entrant dans un milieu d'indice n^*, pourvu que l'on ait

$$r = \frac{n^* - n^o}{k},$$

r étant le rayon de la surface sphérique réfringente que nous faisons intervenir fictivement pour briser le rayon [*voyez* équations (2)].

Si donc on suppose que le rayon initial rencontre en E une surface réfringente de rayon égal à $\frac{n^* - n^o}{k}$, le rayon brisé ainsi obtenu aura la même direction que notre rayon final possède à partir du point E*.

Si le dernier milieu réfringent est le même que le premier milieu, ce qui arrive dans le cas le plus ordinaire, alors $n^* = n^o$, et il convient de supposer que le rayon a rencontré une lentille réfringente très-mince, de distance focale égale à $-\frac{n^o}{k}$ (1); alors, la route qu'il prendra coïn-

(1) Car, en partant des équations (2), désignant par β'', γ'' ce que deviennent β', γ', lorsque le rayon rentre dans le premier milieu, et nommant M' la nouvelle valeur de M, on aura

$\beta'' = \beta' + \frac{n - n'}{N - M'} b$, et par suite $\beta'' = \beta + \left(\frac{n' - n}{N - M} - \frac{n' - n}{N - M'}\right) b = \beta - \frac{n}{\varphi} b$,

φ étant la distance focale principale de la lentille infiniment mince, positive si elle est convergente, négative dans le cas contraire. Il faudra donc supposer $-\frac{n}{\varphi} = k$. A. B.

cidera, quant à sa direction, avec celle de notre rayon final, et l'on pourra le lui superposer en le transportant, tout d'une pièce, parallèlement à l'axe, d'un intervalle égal à $E^* - E$.

L'importance des points E, E^*, dans la théorie des lunettes, nous a engagé à leur donner un nom particulier, et à les désigner sous le nom de *points principaux de la lunette :* le point E sera le point principal de première espèce, le point E^* le point principal de deuxième espèce. Nous nommerons *plans principaux de première et de deuxième espèces,* les plans menés par ces points normalement à l'axe.

Article VIII. — Considérons de même les points F, F^*. Si, par le point F pris sur l'axe, on fait passer des rayons, on aura

$$B' = 0, \quad C' = 0,$$

et les rayons émergents auront pour équation

$$y = -\frac{\beta^0}{k}, \qquad z = -\frac{\gamma^0}{k};$$

d'où l'on voit qu'ils seront parallèles à l'axe.

Nous appellerons ce point le *foyer principal de première espèce* du système de lentilles. De même, si l'on assujettit les rayons émergents à passer par le point F^* situé sur l'axe, il faudra écrire $\beta^0 = 0$, $\gamma^0 = 0$, et l'équation des rayons incidents sera $y = B'$, $z = C'$, ce qui est l'équation d'un rayon parallèle à l'axe : d'où l'on voit que, réciproquement, tous les rayons parallèles à l'axe concourent, après leur sortie, en F^*.

A cause de cette propriété, F^* sera le *foyer principal de deuxième espèce.* Les plans normaux à l'axe, menés par ces points, seront les *plans focaux principaux de première et de deuxième espèces.*

Si le point F, départ des rayons, est pris hors de l'axe, sur le plan principal de première espèce, les rayons ne se-

ront plus parallèles à l'axe ; alors β^0 et γ^0 varieront seuls, et les rayons émergents cesseront d'être parallèles à l'axe, mais ils seront encore parallèles entre eux. Il en est de même pour les points du plan focal de deuxième espèce.

ARTICLE IX. — Au moyen de ces quatre plans auxiliaires, on peut facilement construire la route finale suivie par un rayon dont la route initiale est donnée.

Nommons (1) le point de rencontre du rayon initial avec le plan focal de première espèce, et (2) avec le plan principal de première espèce, et menons par F une parallèle à la droite (1) (2), qui rencontrera en (3) le plan principal de première espèce ; menons par (2) une parallèle à l'axe qui rencontrera en (4) le plan principal de deuxième espèce, et par (3) une autre parallèle à l'axe qui rencontrera en (5) le plan focal de deuxième espèce. La droite (4) (5) ou (5) (4) sera la route finale du rayon qui aura traversé toutes les surfaces réfringentes.

On a, en effet, pour les valeurs des coordonnées de ces points :

	x	y	z
(1)	F	B′	C′
(2)	E	B	C
F	F	o	o
(3)	E	B — B′	C — C′
(4)	E*	B	C
(5)	F*	B — B′	C — C′

Il est évident que le rayon émergent passe par le point (4), d'après la remarque qui termine l'article VII. En outre, à cause de

$$y = \frac{\beta^0}{n^0}(x - \mathrm{E}) + \mathrm{B}, \qquad y = \frac{\beta^0}{n^0}(x - \mathrm{F}) + \mathrm{B}',$$

on a

$$\mathrm{B} - \mathrm{B}' = \frac{\beta^0}{n^0}(\mathrm{E} - \mathrm{F}) = -\frac{\beta^0}{k};$$

et, de même,

$$C - C' = \frac{\gamma^0}{n^0}(E - F) = -\frac{\gamma^0}{k}.$$

Or $-\frac{\beta^0}{k}$, $-\frac{\gamma^0}{k}$ sont les coordonnées du point de rencontre du rayon sortant avec le plan $x = F^*$; ce point coïncide donc avec (5) (1).

Dans le cas ordinaire où $n^* = n^0$, on a

$$F^* - E^* = E - F;$$

la construction se simplifie, le point (3) devient inutile, et, lorsque l'on a déterminé le point (4), on mène par ce point une parallèle à la ligne de jonction de (1) avec E.

Si le rayon incident, prolongé s'il le faut, passe par E, le rayon émergent sortira par E^*, et dans le cas où $n^* = n^0$, il sortira parallèle à sa direction première. Un tel rayon est désigné sous le nom de *rayon principal* (Hauptstrahl), dans les lentilles simples.

On pourrait appeler *distances focales principales* du système, l'intervalle $F^* - E^* = -\frac{n^*}{k}$ et l'intervalle $E - F = -\frac{n^0}{k}$; toutefois nous restreindrons cette désignation au cas où le milieu final est le même que le milieu initial, c'est-à-dire au cas où l'on a $F^* - E^* = E - F$. Les deux distances focales ont alors la même valeur.

Nous considérons ces distances focales comme positives, celle de première espèce, si $E > F$, celle de deuxième espèce, si $F^* > E^*$.

Article X. — Nous avons vu dans l'article IV comment, connaissant les coordonnées ξ, η, ζ d'un point voisin de

(1) On peut le voir, sans calcul, en observant que la route finale de F (3) doit percer le plan E^* à l'extrémité de la parallèle à l'axe menée par (3) jusqu'à la rencontre de ce plan, de là, à cause des propriétés du foyer principal, continuer sa route jusqu'en (5) parallèlement à l'axe, et remarquant en outre que les rayons parallèles (1) (2) et F (3) doivent percer le plan F^* au même point. A. B.

l'axe, on pouvait en déduire celles de son foyer conjugué ξ^*, η^*, ζ^*. Si, dans les valeurs de ξ^*, η^*, ζ^*, on remplace N^o, N^* par leurs valeurs en E, E^*, on aura, après les transformations convenables,

$$\zeta^* = E^* - \frac{n^*(E-\xi)}{n^* + k(E-\xi)},$$

$$\eta^* = \frac{n^o \eta}{n^o + k(E-\xi)},$$

$$\zeta^* = \frac{n^o \zeta}{n^o + k(E-\xi)}.$$

La première de ces équations peut aussi se mettre sous la forme

$$\frac{n^*}{\xi^* - E^*} + \frac{n^o}{E-\xi} = -k.$$

Si, aux points E, E^*, on substitue les points F, F^*, on aura de même

$$\xi^* = F^* + \frac{n^o n^*}{k^2(F-\xi)},$$

$$\eta^* = \frac{n^o \eta}{k(F-\xi)},$$

$$\zeta^* = \frac{n^o \zeta}{k(F-\xi)}.$$

Si l'on suppose que le milieu final est de même nature que le milieu initial, on posera $n^* = n^o$, et en écrivant

$$-\frac{n^*}{k} = -\frac{n^o}{k} = \varphi,$$

on aura

$$\frac{1}{\xi^* - E^*} + \frac{1}{E-\xi} = \frac{1}{\varphi},$$

$$(\xi^* - F^*)(F-\xi) = \varphi^2,$$

$$\eta^* = -\frac{\varphi\eta}{F-\xi} = -\frac{\eta(\xi^* - F^*)}{\varphi},$$

$$\zeta^* = -\frac{\varphi\zeta}{F-\xi} = -\frac{\zeta(\xi^* - F^*)}{\varphi}\,(^1).$$

(¹) On peut écrire $\frac{F^* - \xi^*}{\varphi} = \frac{\eta^*}{\eta} = \frac{\xi^*}{\zeta} = \frac{\varphi}{\xi - F}$: cette forme résume toute théorie des foyers conjugués. A. B.

ARTICLE XI. — Lorsque l'on a $k = 0$, les points E, E*, F, F* s'éloignent à l'infini, et l'on ne peut plus se servir des formules précédentes.

Supposons que les équations de la route initiale soient

$$y = \frac{\beta^0}{n^0}(x - \mathrm{N}^0) + b^0,$$

$$z = \frac{\gamma^0}{n^0}(x - \mathrm{N}^0) + c^0,$$

celles de la route finale

$$y = \frac{\beta^*}{n^*}(x - \mathrm{N}^*) + b^*,$$

$$z = \frac{\gamma^*}{n^*}(x - \mathrm{N}^*) + c^*.$$

A cause des formules (4), nous aurons

$$y = \frac{l\beta^0}{n^*}(x - \mathrm{N}^*) + gb^0 + h\beta^0,$$

$$z = \frac{l\gamma^0}{n^*}(x - \mathrm{N}^*) + gc^0 + h\gamma^0,$$

et, si nous posons dans ces dernières équations,

$$\mathrm{N}^* - \frac{hn^*}{l} = \mathrm{N}^* - ghn^* = \mathrm{N}^{**},$$

elles prennent la forme

$$y = \frac{l\beta^0}{n^*}(x - \mathrm{N}^{**}) + gb^0,$$

$$z = \frac{l\gamma^0}{n}(x - \mathrm{N}^{**}) + gc^0;$$

on aura ensuite, par les équations de l'article IV,

$$\xi^* = \mathrm{N}^* - \frac{n^0 h - g(\xi - \mathrm{N}^0)}{n^0 l} = \mathrm{N}^* - ghn^* - g^2\frac{n^*}{n^0}(\mathrm{N}^0 - \xi)$$

$$= \mathrm{N}^{**} - \frac{n^*}{n^0}g^2(\mathrm{N}^0 - \xi),$$

$$\eta^* = \frac{\eta}{l} = g\eta,$$

$$\zeta^* = \frac{\zeta}{l} = g\zeta.$$

Si l'on fait, dans ces formules, $\xi = N^o$, $\eta = o$, $\zeta = o$, on en conclura $\xi^* = N^{**}$, $\eta^* = o$, $\zeta^* = o$; d'où l'on voit que le point N^{**} est alors le foyer conjugué du point N^o, et que le rapport des dimensions d'un objet placé en N^o à celles de son image placée en N^{**}, est celui de 1 à g ou de l à 1.

Article XII. — Le cas de l'article XI est réalisé par une lunette dont les verres sont adaptés pour donner la vision distincte des objets éloignés dans de la lumière émergente parallèle.

Les équations de la route finale montrent que sa direction ne dépend que de la direction de la route initiale; ainsi tout faisceau de rayons parallèles qui se présente à l'entrée de la lunette sort aussi à l'état de faisceau parallèle du côté opposé.

La tangente trigonométrique de l'angle avec l'axe étant représentée par

$$\frac{1}{n^o}\sqrt{\beta^{o2} + \gamma^{o2}},$$

pour la route initiale du rayon, celle relative à la route du rayon émergent le sera par

$$\frac{l}{n^o}\sqrt{\beta^{o2} + \gamma^{o2}}.$$

Ainsi le nombre l, ou $\frac{1}{g}$, représente ce qu'on a nommé *le grossissement* dans les appareils optiques destinés à la vision des objets très-éloignés. Selon que le signe de l est positif ou négatif, l'image sera droite ou renversée.

Si l'on retourne la lunette, en dirigeant l'oculaire vers les objets extérieurs, il est clair que les rapports des tangentes des inclinaisons sur l'axe s'intervertissent, et que les objets paraissent rapetissés dans le même rapport suivant lequel ils étaient primitivement agrandis, ce qui donne, pour la mesure du grossissement, un procédé simple que j'ai exposé dans le second volume des *Nouvelles astronomiques*.

Un autre procédé consiste à déterminer le rapport linéaire d'un objet à son image. Le dynamètre de Ramsden offre une disposition qui permet de mesurer en N^{**} l'image du contour de l'objectif, sous la condition que la marche des rayons périphériques ne soit pas arrêtée par des diaphragmes intérieurs trop étroits. Comme l'image doit être réelle, il faut que $N^{**} - N^{*}$ soit positif, c'est-à-dire que ghn^{*} soit négatif. Dans la lunette de Galilée, où l'image de l'objectif est virtuelle, on ne pourrait la mesurer qu'au moyen d'un réticule convenablement placé.

Il est clair d'ailleurs que, dans cette détermination, on peut, au lieu de l'objectif, employer un disque éclairé, placé à une distance convenable en avant de la lunette, pourvu toutefois que l'image de ce disque soit réelle, c'est-à-dire qu'elle vienne se former au dehors de l'oculaire de la lunette.

Le point N^{**} est ce qu'on appelle, dans la dioptrique, *le lieu de l'œil* (Ort des Auges) (1).

Article XIII. — Appliquons maintenant les résultats de l'article II à une lentille simple; nommons n l'indice de réfraction du verre; représentons par $(n-1)f, -(n-1)f'$ les rayons de courbure de la première et de la seconde surfaces, positifs si l'abscisse du centre de la sphère surpasse celle de son point d'intersection avec l'axe, négatifs dans le cas contraire; enfin, appelons ne l'épaisseur de la lentille: nous aurons

$$n^{0} = 1,$$
$$n' = n,$$
$$n'' = 1,$$
$$u^{0} = -\frac{1}{f},$$
$$t' = e,$$
$$u' = -\frac{1}{f'},$$

(1) L'anneau oculaire de M. Biot. A. B.

et, par suite,

$$g = 1 + u^0 t' = \frac{f-e}{f},$$
$$h = t' = e,$$
$$k = u^0 + u' + t' u^0 u' = -\frac{f+f'-e}{ff'},$$
$$l = 1 + u' t' = \frac{f'-e}{f'};$$

enfin, pour la distance focale, conformément à la définition donnée dans l'article IX,

$$\varphi = \frac{ff'}{f+f'-e}.$$

On aura ensuite, d'après les formules de l'article VI,

$$\mathrm{E} = \mathrm{N}^0 + \frac{ef}{f+f'-e} = \mathrm{N}^0 + \frac{e\varphi}{f'},$$
$$\mathrm{E}' = \mathrm{N}' - \frac{ef'}{f+f'-e} = \mathrm{N}' - \frac{e\varphi}{f},$$
$$\mathrm{F} = \mathrm{E} - \varphi = \mathrm{N}^0 - \frac{f(f'-e)}{f+f'-e},$$
$$\mathrm{F}' = \mathrm{E}' + \varphi = \mathrm{N}' + \frac{f'(f-e)}{f+f'-e}.$$

Enfin, pour l'abscisse du point d'intersection de la droite qui traverse la lentille à l'état de rayon central, on trouve facilement (1)

$$x = \mathrm{N}^0 + \frac{nef}{f+f'} = \mathrm{N}' - \frac{nef}{f+f'}.$$

Ce point est indépendant de la direction de la route initiale, et il est ordinairement désigné sous le nom de *centre*

(1) Par exemple, en cherchant, par les méthodes de l'art. I, le point où le rayon

$$y = \beta(x - \mathrm{E}),$$
$$z = \gamma(x - \mathrm{E}),$$

coupe l'axe, après sa première réfraction. A. B.

optique de la lentille (¹). Mais il ne mérite réellement ce nom que pour une lentille d'épaisseur infiniment petite, et les énoncés qui se rapportent à ce cas ne peuvent, sans erreur, être étendus au cas des lentilles d'épaisseur finie. Par exemple, la propriété de régler le rapport de l'image à l'objet, si la lentille est d'épaisseur finie, ne s'applique rigoureusement qu'au cas où l'objet est placé en E, et l'image en E*.

Il paraît préférable de donner le nom de *centre optique* au milieu de la droite de jonction des points principaux E, E*, qui est aussi le milieu de la droite de jonction des foyers principaux F, F*. Le centre optique, ainsi défini, ne coïncidera avec l'ancien centre optique que pour une lentille à deux courbures égales.

Le point que nous considérons comme centre optique jouit de cette propriété, que, si l'on retourne la lentille autour de ce point immobile, en renversant son axe bout pour bout, l'image d'un objet fixe continuera à se former dans le même lieu de l'espace.

Remarquons enfin que l'intervalle E′ — E a pour valeur

$$ne - \frac{e(f+f')}{f+f'-e} = (n-1)e - \frac{e^2}{f+f'-e},$$

et que, dans le cas habituel où e est très-petit par rapport à $f+f'$, cet intervalle diffère très-peu de $(n-1)e$, c'est-à-dire, très-peu du produit de l'épaisseur de la lentille par le nombre $\frac{n-1}{n}$.

Article XIV. — Dans le cas d'une série de lentilles disposées sur le même axe, on simplifie les formules générales

---

(¹) Il est ordinairement défini de position par la proportion suivante :

$$x - \text{N}^{\text{o}} : \text{N}' - x : \text{N}' - \text{N}^{\text{o}} :: f : f' : f+f',$$

d'où l'on déduit les valeurs de x énoncées dans le texte.

On a aussi

$$x - \text{E} : \text{E}' - x :: f : f'.$$ A. B.

en substituant aux rayons des surfaces et à leurs distances mutuelles, les distances focales de chaque lentille simple, et l'écartement du plan principal de deuxième espèce de chacune d'elles du plan principal de première espèce de la lentille suivante. Les nouvelles formules ainsi obtenues ressemblent à celles de l'article II, mais contiennent un nombre d'éléments moitié moindre.

Désignons par $\varphi^0, \varphi', \varphi'', \ldots$, les distances focales principales des lentilles qui se suivent sur l'axe, les abscisses des points principaux de première espèce par $E^0, E', E'', \ldots$, celles des points principaux de deuxième espèce par I^0, I', I'', etc.

Écrivons ensuite

$$-\frac{1}{\varphi^0} = u^0, \qquad -\frac{1}{\varphi'} = u', \qquad -\frac{1}{\varphi''} = u'' \ldots,$$

$$E' - I^0 = t', \quad E'' - I' = t'', \quad E''' - I'' = t''', \ldots,$$

et convenons de figurer, au moyen d'un astérisque, les derniers termes de ces séries.

Mettons les équations de la route initiale sous la forme

$$y = \beta^0 (x - E^0) + b^0,$$
$$z = \gamma^0 (x - E^0) + c^0,$$

et celles de la route finale sous la forme suivante,

$$y = \beta^* (x - I^*) + b^*,$$
$$z = \gamma^* (x - I^*) + c^*.$$

La loi de dérivation est donnée [1] par les équations suivantes :

$$b^* = g b^0 + h \beta^0, \qquad c^* = g c^0 + h \gamma^0,$$
$$\beta^* = k b^0 + l \beta^0, \qquad \gamma^* = k c^0 + l \gamma^0,$$

les quantités g, h, k, l se déduisant de u^0, u', u'', $\ldots$, t', t'', $\ldots$, de la manière qu'indiquent les équations (5) de l'article II.

---

[1] Considérons l'équation

$$y = \beta^0 (x - E^0) + b^0;$$

on en déduit, pour le rayon sortant de la lentille (art. VI), à cause de

Pour trouver les deux points principaux du système de lentilles considéré dans son ensemble, on peut reprendre la méthode de calcul de l'article V, en y remplaçant N°, N* par E°, I*, et y faisant $\theta = \frac{1-l}{k}$, $\theta^* = \frac{1-g}{k}$; on trouve alors, pour les abscisses de ces deux points principaux,

$$x = \mathrm{E}^\circ - \frac{1-l}{k},$$

$$x = \mathrm{I}^* + \frac{1-g}{k}.$$

On trouverait de même, pour les deux foyers principaux du système,

$$x = \mathrm{E}^\circ + \frac{l}{k},$$

$$x = \mathrm{I}^* - \frac{g}{k}.$$

La distance focale principale, qui mesure l'écartement d'un plan principal du plan focal principal de même espèce, sera égale à

$$-\frac{1}{k}.$$

$n^* = 1$, et de $k = -\frac{1}{\varphi^\circ}$,

$$y = \left(\beta^\circ - \frac{1}{\varphi^\circ} b^\circ\right)(x - \mathrm{I}^\circ) + b^\circ = (\beta^\circ + u^\circ b^\circ)(x - \mathrm{I}^\circ) + b^\circ,$$

et ensuite

$$y = (\beta^\circ + u^\circ b^\circ)(x - \mathrm{E}') + (\beta^\circ + u^\circ b^\circ)(\mathrm{E}' - \mathrm{I}^\circ) + b^\circ;$$

donc, si

$$y = \beta'(x - \mathrm{E}') + b'$$

est l'équation du rayon qui a traversé la lentille, on aura

$$\beta' = \beta^\circ + u^\circ b^\circ,$$
$$b' = t'\beta' + b^\circ = t'\beta^\circ + (1 + u^\circ t')\, b^\circ,$$

loi de dérivation qui est la même que dans le cas des simples surfaces réfringentes. A. B.

Dans le cas d'un système de deux lentilles, on a

$$g = 1 - \frac{1}{\varphi^0} t',$$
$$h = t',$$
$$k = -\frac{1}{\varphi^0} - \frac{1}{\varphi'} + \frac{t'}{\varphi^0 \varphi'},$$
$$l = 1 - \frac{1}{\varphi'} t'.$$

Les valeurs de x, qui fixent la position des deux plans principaux, seront

$$E^0 + \frac{t'\varphi^0}{\varphi^0 + \varphi' - t'} \qquad \text{et} \qquad I' - \frac{t'\varphi'}{\varphi^0 + \varphi' - t'};$$

la distance focale sera

$$\frac{\varphi^0 \varphi'}{\varphi^0 + \varphi' - t'}.$$

Ces formules sont pareilles à celles de l'article XIII, qui déterminent le lieu des plans principaux et la distance focale d'une lentille simple; il suffit d'y remplacer f^0, f', e par φ^0, φ', t'.

L'intervalle qui sépare l'un de l'autre les deux plans principaux sera alors égal à

$$I' - E^0 - \frac{t'(\varphi^0 + \varphi')}{\varphi^0 + \varphi' - t'} = I^0 - E^0 + I' - E' + t' - \frac{t'(\varphi^0 + \varphi')}{\varphi^0 + \varphi' - t'},$$

ou

$$(I^0 - E^0) + (I' - E') - \frac{t'^2}{\varphi^0 + \varphi' - t'}.$$

Si l'intervalle t' est très-petit, comme cela a lieu dans les lentilles achromatiques à deux verres contigus, le terme en t'^2 peut se négliger, et l'écartement des deux plans principaux dans la double lentille est sensiblement égal à la somme de ces deux écartements pour chacune des deux lentilles intégrantes.

Il serait facile d'étendre les formules de cet article au cas

où l'on combinerait entre elles, non plus deux ou plusieurs lentilles, mais deux ou plusieurs systèmes de lentilles; chacun de ces systèmes agirait comme ferait une lentille unique ayant les mêmes points principaux et les mêmes foyers principaux.

Article XV. — Lorsqu'une lentille ou un système de lentilles sont disposés suivant un même axe, les effets optiques qu'ils produisent dépendent des lieux qu'y occupent les deux foyers principaux, et, en outre, de la valeur absolue de la distance focale du système, laquelle, les foyers étant donnés, sert à fixer la position des points principaux.

Soit D un point déterminé pris sur l'axe, et soit aussi D l'abscisse de ce point; écrivons

$$D - F = p, \qquad F' - D = q,$$

et nommons f la distance focale. Soient de plus ξ et ξ' les abscisses d'un point servant d'objet et de son image. En faisant varier la position de l'objet le long de l'axe, celle de l'image variera en même temps, et l'on pourra en déduire les valeurs des trois quantités p, q, f qui se trouveront ainsi déterminées expérimentalement, sans passer par l'intermédiaire des indices de réfraction des courbures des surfaces réfringentes, et des intervalles qui les séparent.

Mesurons donc les deux distances $D - \xi = a$, $\xi' - D = b$; l'équation connue

$$(F - \xi)(\xi' - F) = f^2$$

se changera en

$$(a - p)(b - q) = f^2.$$

Deux autres expériences donneront de même, en nommant a', b', a'', b'' les valeurs simultanées de a et de b,

$$(a' - p)(b' - q) = f^2,$$
$$(a'' - p)(b'' - q) = f^2,$$

d'où l'on déduit, par élimination,

$$a-p=\frac{(a'-a)(a''-a)(b'-b'')}{R},\quad b-q=\frac{(b-b')(b-b'')(a''-a')}{R}$$

$$a'-p=\frac{(a'-a)(a''-a')(b-b'')}{R},\quad b'-q=\frac{(b-b')(b'-b'')(a''-a)}{R}$$

$$a''-p=\frac{(a''-a)(a''-a')(b-b')}{R},\quad b''-q=\frac{(b-b'')(b'-b'')(a'-a}{R}$$

$$f^2=\frac{(a'-a)(a''-a)(a''-a')(b-b')(b-b'')(b'-b'')}{R^2},$$

en posant, pour abréger,

$$\begin{aligned}R&=(a''-a)(b-b')-(a'-a)(b-b'')\\&=(a''-a')(b-b')-(a'-a)(b'-b'')\\&=(a''-a')(b-b'')-(a''-a)(b'-b'').\end{aligned}$$

Article XVI. — Relativement à la solution précédente, on fera les remarques suivantes :

1°. L'objet, dans les trois expériences, reste toujours placé du même côté par rapport à la lentille; si l'on jugeait convenable de le placer du côté opposé, il faudrait considérer l'image comme étant l'objet, et l'objet comme étant l'image, ce qui nous ferait rentrer dans le cas de l'article XV;

2°. La formule qui donne f^2 ne détermine pas son signe; mais on saura toujours si f est positif ou négatif, en regardant si l'image est droite ou renversée : dans le premier cas, $\xi'-F'$ et f auront des signes contraires; si l'image est renversée, ces quantités auront le même signe;

3°. La méthode ne s'applique avec facilité qu'au cas des images réelles : si l'image était virtuelle, il faudrait recourir à des artifices plus ou moins compliqués pour en déterminer le lieu géométrique;

4°. Enfin, les conditions dans lesquelles sont faites les trois expériences doivent être le plus différentes possible, afin que les résultats obtenus soient exacts : si les circonstances de position étaient trop semblables, la précision des déterminations en souffrirait évidemment.

ARTICLE XVII. — Dans le cas d'une lentille simple, ou de deux ou plusieurs lentilles accouplées, comme cela arrive notamment pour les objectifs achromatiques, la distance des deux points principaux E et E′ est petite, et en la supposant connue et égale à λ, on aura

$$E'-E=\lambda,$$
$$F'-F=p+q=2f+\lambda.$$

Alors deux observations suffisent, et, si l'on écrit

$$(a-p)(b-q)=f^2,$$
$$(a'-p)(b'-q)=f^2,$$

on aura, après l'élimination de p et de q,

$$\frac{(a'+b'-a-b)^2}{(a'-a)(b-b')}f^2+2(a+b+a'+b'-2\lambda)f-(a+b'-\lambda)(a'+b-\lambda)=0.$$

Si l'on dispose les expériences de telle sorte que l'on ait

$$a'+b'=a+b=c,$$

la distance de l'image à l'objet sera la même dans les deux observations, quoique la position relative de la lentille ait varié. On trouve alors facilement

$$f=\frac{1}{4}(c-\lambda)-\frac{(b'-b)^2}{4(c-\lambda)}.$$

Pour chaque valeur de c, la distance de l'objet au foyer principal de première espèce, c'est-à-dire $F-\xi$, devra satisfaire à l'équation suivante,

$$F-\xi+\frac{f^2}{F-\xi}=F-\xi+\xi'-F'=c-2f-\lambda,$$

ce qui donne pour $F-\xi$ les deux valeurs

$$F-\xi=\tfrac{1}{2}(c-2f-\lambda)\pm\tfrac{1}{2}\sqrt{(c-4f-\lambda)(c-\lambda)},$$

et, par suite, deux positions de l'objet pour lesquelles l'intervalle c reprend la même valeur. Ces racines ne deviennent égales que dans le cas où $c=4f+\lambda$.

Le produit des deux racines de $F - \xi$, c'est-à-dire $(a-p)(a'-p)$, est évidemment égal à f^2, et, comme l'on a pareillement

$$(a-p)(b-q) = f^2,$$
$$(a'-p)(b'-q) = f^2,$$

il en résulte $a'-p = b-q$, $b'-q = a-p$. On a ensuite, pour la position des foyers et des points principaux,

$$F = D + \tfrac{1}{2}(b + b' - c) - \tfrac{1}{2}(2f + \lambda),$$
$$F' = D + \tfrac{1}{2}(b + b' - c) + \tfrac{1}{2}(2f + \lambda),$$
$$E = D + \tfrac{1}{2}(b + b' - c) - \tfrac{1}{2}\lambda,$$
$$E' = D + \tfrac{1}{2}(b + b' - c) + \tfrac{1}{2}\lambda.$$

Article XVIII. — Lorsqu'on a $F - \xi = f$, on a aussi $\xi' - \xi = 4f + \lambda$, et l'écartement entre l'objet et l'image est à son minimum. Dans le voisinage de cette position, un faible déplacement de la lentille fait varier à peine l'écartement, de sorte que b et b' ne pourraient être que mal déterminés par l'expérience dans de telles conditions. Cette circonstance n'influe pas d'ailleurs sur la mesure de f, attendu que l'expression de f contient seulement le carré de la quantité $b - b'$, qui représente le déplacement de la lentille, et il suffit de mesurer ce déplacement pour en déduire $b - b'$.

Article XIX. — Si l'on néglige l'épaisseur λ, l'équation qui donne la valeur de f se change en

$$f = \frac{1}{4}c - \frac{(b'-b)^2}{4c}.$$

Le procédé basé sur l'emploi de cette équation s'accorde avec celui décrit par Bessel dans le XVIIe volume des *Nouvelles astronomiques*, et appliqué par ce savant à la mesure de la distance focale de l'héliomètre de Kœnigsberg.

Il est évident que la distance focale, ainsi mesurée, surpasse la véritable de la quantité

$$\frac{1}{4}\lambda + \frac{\lambda(b'-b)^2}{4c(c-\lambda)},$$

expression dont le second terme peut être regardé comme négligeable.

On peut donc se contenter du premier terme. Toutefois il est assez difficile de mesurer exactement la valeur de λ. Pour une lentille simple, on peut se borner à la valeur $(n-1)e$, que nous avons indiquée dans l'article XIII; il suffit de mesurer l'épaisseur de la lentille et l'indice de réfraction du verre employé. Pour une lentille à deux verres, dont on peut obtenir séparément les épaisseurs, on recourra à la règle de l'article XIV.

Je prendrai, comme exemple, un objectif dont la lentille en crown aurait 7 lignes d'épaisseur, et celle de flint 3 lignes; les indices étant pour la première 1,528, et pour la seconde 1,618, la valeur de λ serait,

Pour le crown.....	$2^{li},42$,
Pour le flint	$1^{li},15$,
Et pour la lentille double.....	$3^{li},57$.

La distance focale obtenue, en négligeant λ, serait donc trop forte de $0^{lig},89$. Ainsi, pour une distance focale de 8 pieds, qui est celle de notre objectif, l'erreur se monterait à $\frac{1}{1300}$ de la valeur absolue.

Article XX. — Si l'on jugeait insuffisante cette méthode pour déterminer la valeur de λ, on pourrait recourir au procédé suivant :

Déterminons le lieu de l'image d'un objet très-éloigné par rapport au point fixe D lié à la lentille; la distance de cette image à D sera

$$F' - D = q.$$

En renversant la lentille, et opérant de même, nous aurons pareillement

$$D - F = p.$$

Plaçons ensuite un objet en ξ, du côté de F, et très-près de la lentille; mesurons sa distance à D, et posons

$$D - \xi = a''.$$

Mesurons la distance de son image ξ' à D, et posons

$$\xi' - D = b'' :$$

nous aurons

$$p - a'' = \xi - F, \quad q - b'' = F' - \xi',$$
$$(p - a'')(q - b'') = f^2.$$
$$\lambda = F' - F - 2f = p + q - 2\sqrt{(p - a'')(q - b'')}.$$

On peut mettre cette expression sous la forme

$$\lambda = a'' + b'' + \frac{\left[p - a'' - \sqrt{(p - a'')(q - b'')}\right]^2}{p - a''}.$$

Or $p - a''$ est la distance de l'objet au foyer principal F; $p - a'' - \sqrt{(p - a'')(q - b'')}$ est sa distance, généralement très-petite, au point principal E; le carré de cette dernière quantité sera très-petit par rapport à $p - a''$: ainsi l'exactitude de la détermination de λ reposera surtout sur l'exactitude de la mesure de $a'' + b''$, c'est-à-dire de $\xi' - \xi$.

Article XXI. — Nous ferons encore à ce sujet les remarques suivantes :

1°. Comme, dans la troisième expérience, l'image devient virtuelle, il conviendra, pour mesurer $\xi' - \xi$, d'employer le procédé suivant : sur le porte-objet d'un microscope on placera un disque portant deux traits noirs croisés rectangulairement, et, par-dessus ce disque, la lentille dont l'axe doit correspondre à la croisée des traits. En levant ou abaissant le microscope, on l'ajustera à la vision distincte de cette croix; puis, enlevant la lentille, on ajustera de nouveau le microscope sur la croix, et le déplacement qu'il aura subi parallèlement à son axe représentera la quantité $\xi' - \xi$.

2°. Lorsque, dans la détermination des foyers principaux, la distance de l'objet n'est pas jugée assez grande pour pouvoir être considérée comme infinie, il est clair qu'il faut retrancher de la valeur obtenue pour F' — D une correction égale au carré de la distance focale divisé par la distance

de l'objet; on a alors l'exacte valeur de q : la même correction doit être appliquée à la quantité p.

Soient, dans la première expérience, $D - \xi = a$, a étant une longueur très-considérable par rapport à la distance focale de la lentille, et $\xi' - D = b$, b différant très-peu de $F' - D$;

Soient, dans la seconde expérience, $D - \xi = b'$, b' étant aussi une très-grande longueur sensiblement égale à a, et $\xi' - D = a'$; nous retombons sur les trois équations

$$(a - p)(b - q) = f^2,$$
$$(b' - q)(a' - p) = f^2,$$
$$(a'' - p)(b'' - q) = f^2.$$

Or, comme dans la deuxième expérience, il est toujours permis de supposer que le lieu de l'image est le même que dans la première (car un petit déplacement de la lentille parallèlement à elle-même entraîne l'image d'un objet très-éloigné avec un mouvement qui est sensiblement le même que celui de la lentille), il est permis d'écrire

$$a + b = a' + b' = c.$$

Remplaçant, dans les équations de l'article XV, a et b' par leurs valeurs tirées de ces deux dernières équations, on aura

$$p = a' - \frac{(a' - a'')(b - b'')}{c - a'' - b''},$$

$$q = b - \frac{(a' - a'')(b - b'')}{c - a'' - b''},$$

formules qui donnent la valeur *exacte* de la correction commune à appliquer aux quantités a' et b pour en déduire p et q.

Lorsqu'on applique la méthode indiquée dans l'article XVII, de la manière qui vient d'être exposée dans les alinéa précédents, les valeurs de E, E′ se changent en

$$E = D + \tfrac{1}{2}(q - p) - \tfrac{1}{2}\lambda = D + \tfrac{1}{2}(b - a') - \tfrac{1}{2}\lambda,$$
$$E' = D + \tfrac{1}{2}(q - p) + \tfrac{1}{2}\lambda = D + \tfrac{1}{2}(b - a') + \tfrac{1}{2}\lambda.$$

Article XXII. — La valeur obtenue pour la distance focale, et les positions de nos quatre plans principaux, ne conviennent rigoureusement qu'à une lumière de réfrangibilité déterminée. Pour des rayons d'une autre espèce, ces plans se déplacent, et la lumière qui a traversé le système éprouve une dispersion à la sortie. On peut la faire disparaître par une combinaison convenable de lentilles. Pour qu'un objectif soit parfaitement achromatique, il est nécessaire que des rayons arrivant parallèles sur l'objectif convergent rigoureusement en un point unique à leur sortie ; mais il ne suffit pas que les choses se passent de la sorte pour un système de rayons parallèles à l'axe, il faut encore qu'il en soit de même pour tout faisceau oblique à l'axe. En d'autres termes, les images colorées d'un objet fini, éclairé par de la lumière blanche, doivent non-seulement se former dans un même plan focal, mais, de plus, elles doivent avoir la même grandeur. La première de ces deux conditions exige l'identité du point focal de deuxième espèce pour les diverses couleurs, la seconde exige l'identité des distances focales, et, par suite, la condition précédente étant supposée remplie, la coïncidence du plan principal de deuxième espèce pour les diverses couleurs. Si la première de ces deux conditions était seule satisfaite, les rayons obliques à l'axe ne pourraient donner une image nette : mais si les distances focales sont très-peu inégales, le défaut de netteté qui en résulte est toujours presque insensible.

Dans la construction actuelle des objectifs achromatiques, on ne s'attache guère qu'à satisfaire à la première des deux conditions que nous venons d'indiquer. Lorsque les lentilles destinées à se compenser sont au contact ou dans un état qui en est très-voisin, le lieu des deux plans principaux de l'objectif est à peine modifié par les différences de réfrangibilité des divers rayons ; car la seconde condition se trouve toujours à peu près satisfaite. On pourrait d'ailleurs, si cela en valait la peine, calculer les épaisseurs des lentilles, de

manière à produire la coïncidence rigoureuse du deuxième plan principal qui se rapporte aux rayons rouges avec celui qui se rapporte aux rayons violets.

Il n'en est plus de même si l'on écarte la lentille convexe en crown de la lentille de flint, en transportant l'une d'elles dans l'intérieur de la lunette. On peut, en effet, déterminer leur écartement et les distances focales de ces deux lentilles, de manière à faire coïncider les foyers principaux de deuxième espèce propres aux différentes couleurs ; mais alors la distance focale du système des deux lentilles pour les rayons violets sera nécessairement plus grande que celle relative aux rayons rouges, et l'aberration ainsi produite sera de même ordre que celle qui a lieu (dans un autre sens) dans les lentilles simples non achromatiques. Le même effet se produit aussi dans les lunettes dites *dialytiques*, où la seconde lentille est une combinaison d'une lentille de flint et d'une autre de crown juxtaposées. Il n'est pas possible d'obtenir ainsi une image parfaitement achromatique d'un objet; car, si l'image violette est amenée à coïncider avec l'image rouge dans un même plan focal, elle sera nécessairement plus étendue que l'image rouge, et devra, par conséquent, la déborder.

Il ne faut pas cependant se hâter de conclure qu'une telle lunette sera nécessairement d'un achromatisme moins parfait que les lunettes construites d'après les principes ordinaires, et munies d'objectifs donnant des images parfaitement nettes.

L'image réelle ou virtuelle d'un objectif peut, quoique parfaitement achromatique, arriver colorée dans l'œil, à cause de la dispersion que produit le passage de la lumière à travers les verres oculaires. A la vérité, on peut disposer ceux-ci de manière à détruire l'irisation du bord des images ; mais alors l'aberration longitudinale de réfrangibilité subsiste, et celle qui est propre à notre œil vient encore s'y ajouter. Tout ce que l'on peut faire, c'est de donner aux

deux images virtuelles, rouge et violette, fournies par le système oculaire, la même grandeur apparente ; mais on ne peut obtenir qu'elles se forment à la même distance de l'œil, ni, par conséquent, qu'elles soient également visibles.

L'inégalité de grandeur des images rouge et violette, inévitable dans les lunettes dialytiques, peut y être compensée par une disposition convenable des verres oculaires, et s'annuler tout aussi bien que dans les lunettes achromatiques ordinaires ; mais l'aberration longitudinale de sphéricité y subsistera, tant que les images rouge et violette de l'objectif viendront se former dans le même plan focal.

Il résulte de ces considérations que, pour que l'image formée sur la rétine soit parfaitement achromatique, l'image due à l'objectif doit avoir déjà un certain degré d'aberration longitudinale de réfrangibilité, qui devra être calculée d'avance d'après l'aberration de l'oculaire et celle de l'œil lui-même.

Théoriquement, on peut calculer les courbures d'un objectif à deux verres, de manière à donner à ses images une aberration longitudinale de réfrangibilité assignée à priori : mais, indépendamment de la difficulté qu'il y aurait à introduire dans les procédés pratiques une précision suffisante pour obtenir une aberration ainsi déterminée d'avance, celle-ci ne pourrait convenir qu'à un oculaire fait exprès pour la compenser.

Le mode de construction des lunettes dialytiques, et la mobilité dont jouit la lentille intérieure par rapport à la lentille extérieure, peuvent fournir le moyen de faire varier l'aberration longitudinale à la volonté de l'opérateur, et de lui donner la valeur qui convient à un oculaire quelconque, tandis que la disposition de l'oculaire lui-même peut servir à faire disparaître la coloration des bords de l'image. C'est là un sujet de recherches intéressantes, et sur lequel j'espère, en une autre occasion, pouvoir donner des développements plus étendus.

ACTION DE LA CHALEUR ROUGE SUR L'ALCOOL ET SUR L'ACIDE ACÉTIQUE;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT,
Préparateur de Chimie au Collége de France.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 18 août 1851.

La distillation au rouge des matières organiques à équivalent élevé produit des substances de deux ordres : les unes spéciales à chaque espèce de matière décomposée, les autres communes au plus grand nombre. Les dernières se trouvent surtout en abondance dans le goudron de houille : ce sont la naphtaline, la benzine, l'acide phénique, etc.; elles sont accompagnées par l'acide acétique et par les divers carbures isomères ou non du gaz oléfiant. Ces substances pyrogénées paraissent générales quand il s'agit de matières complexes. J'ai pensé qu'il pouvait y avoir quelque importance à les rechercher dans les produits fournis au rouge par des vapeurs de formule simple, de poids atomique peu élevé. Cette recherche présente alors un intérêt tout particulier : en effet, les formules de ces matières pyrogénées sont des formules complexes; leur équivalent est assez élevé; il est donc curieux, ce me semble, de vérifier si la distillation de substances peu compliquées donne naissance à ces mêmes produits. Une loi simple de dérivation ne saurait dans ce cas en expliquer la formation.

J'ai choisi pour cette étude l'alcool et l'acide acétique.

Déjà la naphtaline, entrevue par Priestley et par Vauquelin dans la distillation de l'alcool, a été indiquée par Saussure d'une manière positive dans cette décomposition; M. Thenard s'est aussi occupé de l'étude du produit cristallin fourni par l'alcool. Reichenbach, le premier, a désigné la matière cristalline obtenue dans ces conditions comme identique avec la naphtaline. M. Regnault a signalé également ce corps dans la décomposition de la liqueur des Hollandais par la chaux.

1. — *Décomposition de l'alcool.*

J'ai fait passer environ 150 grammes d'alcool à 40 degrés à travers un tube de porcelaine rempli de pierre ponce et chauffé au rouge vif sur une longueur de 4 à 5 décimètres. Les produits étaient dirigés dans une série de flacons refroidis. L'un de ces vases, disposé de façon à éviter tout contact des vapeurs nitreuses avec les bouchons, contenait de l'acide nitrique fumant; les autres, de l'eau et divers réactifs.

L'opération terminée, j'ai constaté la production des corps suivants :

1°. *Naphtaline.*— Dans le second flacon refroidi se sont condensées des lamelles minces, incolores, volatiles à la température ordinaire dans un tube fermé ; elles offrent au plus haut point l'odeur de la naphtaline et fondent entre 75 et 80 degrés. Ces caractères ne laissent, je crois, aucun doute sur la production de la naphtaline. Ce point d'ailleurs a déjà été constaté.

2°. *Benzine.*— L'acide nitrique, devenu vert, précipite par l'eau ; il exhale, ainsi que les cinq ou six flacons laveurs consécutifs, une forte odeur d'amandes amères. Cette odeur est, on le sait, celle de la nitrobenzine.

Si telle est la nature du principe odorant, on doit pouvoir préparer de l'aniline avec ce principe. Voici la marche que j'ai suivie dans la production et la recherche de cet alcali : l'acide étendu de 3 à 4 fois son volume d'eau, je recueille sur un filtre la matière précipitée, je la redissous dans un peu d'éther, et j'évapore au bain-marie. J'obtiens ainsi un mélange d'une matière solide cristalline et d'un liquide rougeâtre répandant une odeur prononcée d'amandes amères. Le tout est repris par un peu d'alcool, un fragment de zinc et quelques gouttes d'acide chlorhydrique, selon la méthode de M. Hoffmann. L'hydrogène naissant ainsi obtenu doit, on le sait, réduire les corps nitrés et les

transformer en alcaloïdes correspondants. Le dégagement de gaz terminé, la liqueur est devenue très-foncée; je l'étends d'eau, et j'y ajoute un peu d'ammoniaque jusqu'à apparition d'oxyde de zinc précipité. La liqueur filtrée est presque incolore et offre l'odeur de l'aniline; très-légèrement acidulée, elle présente, par l'addition du chlorure de chaux, la coloration violette caractéristique de l'aniline.

Ces faits, à savoir l'odeur et les propriétés de la nitrobenzine, puis la production de l'aniline, établissent la présence de la benzine dans les produits de décomposition de l'alcool.

La matière solide qui accompagne la nitrobenzine paraît être de la naphtaline nitrée; pour démontrer ce fait, il suffit de produire du naphtalidam avec cette matière. A cette fin, on met à part une portion de la dissolution alcoolique des corps nitrés, et on l'attaque à l'ébullition par le sulfhydrate d'ammoniaque jusqu'à dépôt de soufre. Filtrée, saturée par un acide, elle possède l'odeur fétide du naphtalidam. L'autre partie de la liqueur, celle que l'on traite par l'hydrogène naissant, offre d'ailleurs après ce traitement le dichroïsme particulier aux solutions étendues de cet alcaloïde. La teinte foncée acquise par la liqueur paraît due à ce corps, si promptement altérable à l'air. C'est sans doute en le précipitant en majeure partie que l'addition d'eau, puis d'ammoniaque, produit la décoloration.

On a une nouvelle preuve de l'existence de la naphtaline dans ces diverses indications (odeur, dichroïsme et coloration propres aux solutions de naphtalidam; présence d'une matière solide dans les produits nitrés).

3°. *Acide phénique.* — La naphtaline déposée dans les premiers flacons est souillée d'une huile brunâtre et accompagnée d'une quantité notable d'un liquide aqueux. Ce liquide est décanté, et l'on dissout dans l'éther la naphtaline et son huile. Par l'évaporation spontanée de la solution dans une capsule, la naphtaline disparaît complétement.

L'huile qui reste est reprise par l'éther et évaporée au bain-marie, après addition d'un très-petit morceau de soude. Cette addition a pour but de fixer l'acide phénique. J'ai traité le résidu par l'acide nitrique fumant, afin de transformer l'acide phénique en acide picrique. Après avoir évaporé presque à sec, j'ai ajouté un peu d'eau, fait bouillir. puis filtré. Le liquide encore acide ainsi obtenu possède une saveur amère, et donne avec le nitrate de potasse un précipité jaune cristallin, presque insoluble dans l'eau, et augmentant par une addition d'alcool : c'est du picrate de potasse.

De plus, le liquide aqueux décanté des flacons attaque et dessèche la peau; il m'a paru présenter avec un copeau de sapin trempé dans l'acide chlorhydrique, puis séché, une coloration bleuâtre peut-être un peu douteuse; ce même liquide fournit également par l'acide nitrique de l'acide picrique. Ce sont là trois réactions propres à l'acide phénique.

Il existe donc, d'après ces expériences, dans les produits de distillation de l'alcool, une huile volatile, de même volatilité que la naphtaline qu'elle accompagne constamment, soluble dans l'éther et dans l'eau, attaquant l'épiderme, retenue par la soude, et donnant avec l'acide nitrique de l'acide picrique. Ces trois caractères me paraissent indiquer la présence de l'acide phénique.

4°. *Acide acétique* (?) *et aldéhyde.*—L'eau du premier flacon est fortement acide, sans doute par l'acide acétique. Saturée par un excès d'alcali, elle produit à l'air une résine à odeur de caramel; les premiers produits de la distillation du liquide alcalin, traités par l'acide nitrique bouillant, fournissent de l'acide acétique : ces deux caractères sont ceux de l'aldéhyde. De plus, à l'origine du tube de porcelaine, une forte odeur d'aldéhyde semble indiquer cette substance comme l'un des premiers produits de la décomposition.

5°. *Matières diverses.* — D'autres substances moins connues prennent naissance dans cette distillation.

a. Ainsi les derniers fragments de pierre ponce, tout couverts de charbon, et l'allonge courbe consécutive au tube de porcelaine, retiennent une substance jaunâtre. Cette matière est soluble dans l'éther, qu'elle colore en jaune avec reflet dichroïque bleu. Ces propriétés se retrouvent dans les derniers produits volatils du goudron de houille.

b. Dans le traitement nitrique de l'huile adhérente à la naphtaline (acide phénique), se forme un produit brun-rougeâtre, insoluble dans l'eau et doué d'une odeur de musc très-marquée; des matières possédant cette odeur (musc artificiel) ont été obtenues en attaquant l'huile de succin et diverses autres huiles empyreumatiques par l'acide nitrique.

c. Au sein d'une solution de potasse placée avant l'acide nitrique dans l'appareil condensateur, s'est déposée en quantité très-notable (plus de 1 gramme) une substance jaune-rougeâtre, d'odeur fétide et comme alliacée. J'ai retrouvé cette odeur dans les huiles de l'esprit-de-bois. Cette matière paraît un mélange de deux produits, dont l'un est liquide. Par l'acide nitrique, elle donne un corps nitré fixe, inodore, cristallin, éprouvant à 60 degrés une fusion incomplète : ce dernier fait indique encore un mélange.

6°. *Gaz.* — Les gaz produits dans cette réaction ont une forte odeur de marée; ils tiennent en suspension une matière solide d'abord blanche, puis jaune à la fin de l'opération. Ces gaz sont un mélange à peu près constant aux diverses époques de l'expérience. Ils renferment environ un tiers de gaz oléfiant, une petite quantité d'hydrogène et d'oxyde de carbone, et probablement du gaz des marais. Pour constater la présence des deux premiers gaz, il suffit de sursaturer le mélange de chlore à la lumière diffuse, puis à la lumière solaire. On opère sur l'eau salée. L'oxyde

de carbone est le seul gaz combustible qui paraisse résister dans ces conditions. En effet, j'ai pu constater la solubilité du résidu dans le protochlorure de cuivre ammoniacal, et je n'ai pas trouvé qu'il y eût formation d'acide carbonique pendant l'action du chlore. Dans cette action se produit, d'autre part, une grande quantité de sesquichlorure de carbone, ce qui caractérise le gaz oléfiant.

Telles sont les substances que j'ai pu observer dans cette décomposition. Quant à déterminer la quantité relative de chacune d'elles, c'est un problème que je ne saurais résoudre. En effet, malgré un système de quatorze flacons laveurs, dont plusieurs refroidis et contenant divers réactifs, le gaz qui se dégage a l'aspect d'une fumée. Recueilli dans des flacons, il n'y dépose qu'au bout de quelques minutes la matière solide qu'il tient en suspension.

II. — *Décomposition de l'acide acétique.*

J'ai introduit dans une cornue 330 grammes d'acétate de plomb cristallisé, puis une quantité suffisante d'acide sulfurique, et j'ai distillé au bain de sable jusqu'à ce que la masse commençât à noircir. Dans cette opération, la plus grande partie de l'acide acétique traverse le tube de porcelaine sans altération. Ce fait a déjà été signalé par Trommsdorf.

1°. La *naphtaline* ne s'est condensée que dans un tube en U refroidi, placé à l'extrémité de l'appareil : son aspect et son odeur ne permettent pas de la méconnaître.

2°. Elle est salie par une huile brunâtre qui, soumise au même traitement que le produit analogue préparé avec l'alcool, a fourni des traces de picrate de potasse (précipité jaune, amer, engendré par le nitrate de potasse dans une liqueur faiblement acide). Ces caractères indiquent l'*acide phénique*. On le retrouve aussi en petite quantité dans le liquide condensé dans les deux premiers flacons.

3°. *Benzine*. — L'acide nitrique de l'appareil condensateur précipite par l'eau : ce précipité, recueilli sur un

filtre, présente une odeur marquée d'amandes amères. La coloration caractéristique de l'aniline s'est manifestée, quoique peu prononcée. Il y a donc de la benzine.

La naphtaline nitrée paraît encore accompagner la nitrobenzine, car la solution alcoolique des corps nitrés, traitée par le zinc, s'était, comme dans le cas de l'alcool, fortement colorée, et, après décoloration par l'eau et l'ammoniaque, elle possédait le dichroïsme des liqueurs étendues contenant du naphtalidam.

4°. *Acétone.* — Le liquide des deux premiers flacons, liquide formé principalement d'acide acétique, a été distillé au bain-marie. La partie volatile est saturée par le carbonate de soude et redistillée au bain-marie. Elle fournit quelques grammes d'un liquide qui m'a paru être de l'acétone. La formation de ce corps, dans ces conditions, a été d'ailleurs établie par MM. Pelouze et Liebig. Ce liquide ne contient pas trace de benzine, mais le traitement par l'acide nitrique y développe une odeur de musc prononcée.

5°. *Matières diverses :*

a. L'allonge et l'extrémité du tube de porcelaine contiennent une matière solide blanc-jaunâtre, dont la solution éthérée ne m'a pas paru dichroïque;

b. Produit musqué signalé plus haut;

Etc.

6°. Les gaz ont la même odeur de marée que ceux de l'alcool, mais cette odeur est ici plus nettement empyreumatique; ils contiennent de l'acide carbonique.

La difficulté que l'on éprouve pour condenser les substances volatilisées dans un courant gazeux, se manifeste ici par un fait curieux: l'acide acétique se retrouve jusque dans le liquide condensé avec la naphtaline dans le tube en U. Il a cependant traversé un flacon refroidi et sept flacons laveurs, dont un à potasse : celle-ci était restée fortement alcaline à la fin de l'opération.

Il résulte de ces faits que, par la distillation à travers un

tube rouge de substances à équivalent peu élevé, comme l'alcool et l'acide acétique, se produisent ces mêmes carbures d'hydrogène et ces mêmes substances si stables, si peu altérables par la chaleur, que nous obtenons dans la distillation des matières complexes, de la houille, des huiles grasses, par exemple. Ces substances paraissent donc être des produits constants essentiels, de toute distillation au rouge d'une substance organique non azotée. C'est en vertu d'une affinité particulière, d'une complication moléculaire spéciale, que se développent ces produits. Leur formule ne paraît pas liée d'ordinaire par une loi de dérivation simple avec la formule de la matière décomposée. Leur présence n'implique pas d'ailleurs l'identité, dans tous les cas, de ces distillations : c'est ainsi que la décomposition de l'acide acétique et celle de l'alcool nous offrent une physionomie toute différente. Ce sont des produits essentiels, mais non des produits dominants.

L'expérience relative à l'acide acétique amène encore une conclusion toute particulière : c'est que la synthèse de ces mêmes substances, c'est-à-dire la reproduction théorique de la naphtaline, de la benzine et probablement de l'acide phénique, en partant des corps simples qui les constituent, doit être regardée comme un fait accompli. En effet, on les obtient au moyen de l'acide acétique ; or on peut aujourd'hui faire l'acide acétique de toutes pièces par plusieurs procédés : pour n'en citer qu'un seul (et ce procédé paraît avoir été suivi expérimentalement jusqu'au bout), on connaît la réaction au moyen de laquelle M. Kolbe passe du sulfure au chlorure de carbone, puis à l'acide chloracétique. On sait d'ailleurs que ce dernier, traité par l'amalgame de potassium, a reproduit l'acide acétique entre les mains de M. Melsens.

MEMOIRE SUR LE DOSAGE DU BROME;

PAR M. LOUIS FIGUIER.

Le dosage du brome, c'est-à-dire la détermination de ce corps dans un mélange de chlorures et de bromures, est une des opérations les plus difficiles de l'analyse chimique. Les analogies que le chlore et le brome présentent entre eux sont tellement étroites, que toutes les combinaisons correspondantes auxquelles ces corps donnent naissance semblent se confondre par leurs propriétés chimiques. La solubilité et l'insolubilité sont sensiblement les mêmes dans les composés de chlore et de brome, et dès lors il devient presque impossible de séparer ces deux corps par la formation de précipités insolubles, selon la méthode ordinaire de l'analyse chimique.

« Le chlore et le brome, les chlorures et les bromures » correspondants, dit M. Henri Rose dans la seconde » édition de son *Traité d'Analyse chimique,* ont tant d'a- » nalogie ensemble, qu'on ne connaît encore aucune ma- » nière exacte de séparer le brome du chlore. »

Je n'entreprendrai pas ici la revue critique des différents procédés qui ont été proposés ou qui sont employés aujourd'hui pour le dosage analytique des bromures. Je m'en réfère, à cet égard, à l'expérience des chimistes. Chacun sait que les diverses méthodes proposées pour cet objet présentent beaucoup de difficultés pratiques, même quand le bromure à doser est en proportion assez forte, et que leur application devient impossible ou extrêmement fautive, lorsque les bromures sont en quantité très-faible relativement aux chlorures. Tel est cependant le cas le plus général. Les eaux minérales, les eaux de la mer et des lacs salés, les résidus des salines, etc., dans lesquels on rencontre les bromures, s'y trouvent associés en proportions

très-faibles à des masses considérables de sel marin et d'autres chlorures. Dans ce cas, je ne crains pas de le dire, l'emploi des procédés décrits dans les Traités d'analyse chimique devient entièrement illusoire. M'étant trouvé plusieurs fois dans le cas de reconnaître ce fait, je me suis proposé de chercher un procédé d'analyse qui permît de doser facilement le brome dans les mélanges où il entre pour la proportion la plus faible. Je crois avoir résolu ce problème par l'emploi d'une *dissolution titrée de chlore*. C'est sur le conseil de M. Balard que j'essayai d'employer ce moyen d'analyse; mais plusieurs difficultés se présentaient : en premier lieu, comment reconnaître le moment précis auquel le bromure cesse d'être décomposé par le chlore? Comme il n'y a ici aucune formation de précipité, il semblait impossible de saisir le moment exact où cette action s'arrête ; mais l'observation d'un fait important à ce point de vue, m'a permis de triompher de cette difficulté. Si l'on prend une dissolution de brome dans l'eau saturée de ce corps, et, par conséquent, fortement colorée en jaune, et qu'on la fasse bouillir quelques minutes, le brome disparaît peu à peu tout entier, et la liqueur devient bientôt parfaitement incolore. Ce fait permet évidemment de mettre en pratique l'analyse des bromures par une dissolution de chlore. En effet, le bromure étant décomposé par le chlore, la liqueur prend une couleur jaune très-intense par le fait du brome mis en liberté; mais, si l'on vient à faire bouillir le liquide, tout le brome se dégage au bout de quelques minutes, et laisse la liqueur parfaitement incolore. On peut donc renouveler alors l'affusion du chlore, et répéter ce traitement jusqu'à cessation complète d'action; ce qui se reconnaît à cette circonstance, qu'une nouvelle addition de chlore ne communique plus de couleur jaune au liquide.

Ainsi ce moyen d'analyse était praticable en principe; il restait à s'assurer de quelques conditions particulières que la pratique de ce procédé devait amener.

Il fallait reconnaître d'abord jusqu'à quel point on pouvait se servir, dans une analyse de précision, d'une liqueur titrée de chlore. Tous les chimistes pensent, en effet, que la dissolution du chlore dans l'eau se décompose avec une grande rapidité; je devais m'assurer si cette décomposition n'était pas trop active, et si la permanence du titre de cette dissolution était assez prononcée pour que l'on pût accorder une confiance suffisante à ce réactif comme moyen d'analyse. L'expérience m'a montré que si l'on a la précaution de conserver la dissolution du chlore dans un flacon entouré de papier noir, pour le mettre à l'abri de la lumière, la décomposition de l'eau est assez lente pour que l'on puisse n'en tenir aucun compte. J'ai pris une dissolution contenant 5 décigrammes de bromure de sodium; pour être complétement décomposée, elle exigeait 115 divisions de chlore contenu dans une burette graduée. L'expérience fut répétée vingt-quatre heures après, avec la même quantité de sel et la même dissolution de chlore. Il fallait, pour obtenir le même effet, employer 122 divisions. La décomposition a été un peu plus active avec une eau de chlore plus étendue. Une dissolution contenant 5 décigrammes de bromure de sodium exigeait, pour être complétement décomposée, 260 divisions de chlore; en répétant l'expérience vingt-quatre heures après, il a fallu, pour obtenir le même effet, employer 295 divisions. Ces résultats démontrent que la décomposition de la dissolution est assez lente pour ne point apporter d'obstacle à son emploi comme liqueur titrée. En ayant le soin de titrer la liqueur au moment de l'employer, l'intervalle de demi-heure environ qui s'écoule pour soumettre à l'action de la dissolution de chlore le mélange à analyser, ne peut exercer aucune influence sur le résultat. Lorsque j'ai fait à la fois l'analyse de plusieurs mélanges, opération qui nécessitait plusieurs heures, j'ai eu le soin de titrer la liqueur de chlore au début et à la fin des expérieuces, et de prendre la moyenne des deux nombres. La différence entre ces ré-

sultats, prise à quelques heures d'intervalle, était assez faible pour être négligée. Traduite en poids de bromure, elle ne représentait que des dixièmes de milligramme, quantité inappréciable à la balance.

La théorie indique que, pour titrer la dissolution de chlore, on peut se servir d'un bromure soluble quelconque; ainsi une dissolution de chlore titrée avec le bromure de sodium peut servir à doser non-seulement le bromure de sodium qui existe dans un liquide, mais encore le bromure de potassium, de magnésium, etc. En effet, d'après la loi des équivalents, c'est toujours le même poids, ou 1 équivalent de brome, qui se trouve uni aux divers métaux, et la quantité de chlore nécessaire pour chasser le brome de sa combinaison métallique est toujours la même, quel que soit le métal auquel ce corps se trouve uni. Bien que la théorie permît d'établir d'avance la vérité de ce résultat, il fallait s'assurer, par l'expérience, de sa réalité.

J'ai donc dissous dans l'eau 5 décigrammes de bromure de sodium, et j'ai exactement décomposé cette dissolution par une liqueur titrée de chlore; il a fallu, pour cela, 244 divisions de la liqueur titrée. D'autre part, j'ai dissous dans l'eau 5 décigrammes de bromure de potassium, et j'ai reconnu qu'en employant la même liqueur titrée, il fallait employer 212 divisions de la burette. Ce résultat pratique est conforme aux indications de la théorie. En effet, 5 décigrammes de bromure de sodium contiennent, d'après la composition connue de ce sel, 388 milligrammes de brome, et 5 décigrammes de bromure de potassium contiennent 335 milligrammes de brome. 244 divisions de chlore sont nécessaires pour chasser de sa combinaison les 388 milligrammes de bromure qui font partie du bromure de sodium. Si donc on pose la proportion

$$0{,}388 : 244 :: 0{,}335 : x,$$

on obtiendra le nombre de divisions de chlore exigées

théoriquement pour décomposer 5 décigrammes de bromure de potassium. En exécutant la proportion, on trouve, pour la valeur de x, 210. Ainsi, théoriquement, les 5 décigrammes de bromure de potassium exigeaient 210 divisions de chlore, nombre qui se rapproche suffisamment du nombre 212 obtenu par l'expérience. Une liqueur titrée avec le bromure de sodium permet donc de doser le brome à l'état de bromure de potassium, de magnésium, etc. ; elle donne en résultat la quantité absolue de brome : on peut ensuite, par le calcul, reporter ce brome sur les différents métaux auxquels il est uni.

Les eaux mères des salines dans lesquelles on recherche le brome ont quelquefois une réaction alcaline ; cette réaction peut d'ailleurs leur être communiquée dans le cours des opérations de l'analyse, et, par exemple, quand on évapore à siccité l'eau de la mer et les eaux minérales qui contiennent des chlorures ou des bromures magnésiens. En effet, le chlorure de magnésium, se décomposant par le fait de la chaleur, met en liberté de l'acide chlorhydrique, et laisse dans la liqueur un sous-sel basique. Cette circonstance serait une cause d'erreur dans l'emploi des dissolutions titrées de chlore ; car la petite quantité de magnésie ou de sous-sel magnésien qui fait partie de ce mélange, absorberait une certaine quantité de chlore, et dès lors ce chlore pourrait être faussement attribué à du bromure décomposé. Pour éviter cette cause d'erreur, il faut acidifier le liquide. Mais ici une crainte se présentait : l'acide employé ne décomposerait-il pas le bromure de manière à amener, sous forme d'acide bromhydrique, la perte d'une certaine quantité de brome? L'expérience m'a démontré que, si l'on fait usage d'acide chlorhydrique pour acidifier la liqueur, le résultat n'est nullement influencé par la présence de cet acide. J'ai décomposé, par une dissolution titrée de chlore, 3 décigrammes de bromure de sodium parfaitement neutre ; il a fallu pour cela 118 divisions

de chlore. J'ai répété la même expérience, en ajoutant à la liqueur dix gouttes d'acide chlorhydrique. L'opération a donné, dans cette liqueur acide, le même résultat que dans la dissolution neutre. On a employé exactement, dans les deux cas, 108 divisions de chlore. Ainsi la présence de l'acide chlorhydrique ne change rien au résultat. On peut donc opérer sur des liqueurs rendues légèrement acides par huit à dix gouttes d'acide chlorhydrique. Seulement il est bon, pour se placer dans les mêmes conditions, d'acidifier de la même manière le bromure de sodium qui sert à titrer le chlore.

Je n'ai pas besoin de dire que je me suis assuré de l'exactitude de ce moyen d'analyse, en déterminant à son aide la composition de divers mélanges, dans lesquels j'avais dissous différentes proportions de bromure de sodium et de bromure de potassium. Que la proportion de ces bromures fût très-faible ou qu'elle fût relativement considérable, le résultat était le même, et je pouvais doser exactement et avec une très-grande facilité la quantité de bromure que j'avais ajoutée au mélange.

Quant au degré de précision que cette méthode peut atteindre, les faits suivants peuvent servir à le fixer. Si l'on dissout dans l'eau 5 milligrammes de bromure de potassium fondu, cette liqueur jaunit fortement par l'action du chlore étendu; cette coloration disparaît par l'ébullition, et une nouvelle affusion de chlore colore de nouveau le liquide. Si, au lieu d'agir dans l'eau pure, on agit dans un liquide chargé de sels, 5 milligrammes de bromure de potassium ne sont pas facilement accusés par l'eau de chlore, mais 1 centigramme de bromure est aisément reconnu. J'ai dissous dans l'eau distillée 45 grammes de sel marin bien pur, et j'ai ajouté à cette liqueur 1 centigramme de bromure de potassium fondu. Le liquide jaunissait fortement par l'eau chlorée, la couleur disparaissait par l'ébullition pour reparaître de nouveau sous l'influence du chlore. Un

centigramme de bromure de potassium dans un liquide salin est donc accusé sans aucune peine, et peut même être dosé par cette méthode.

Indiquons maintenant comment on met l'opération en pratique. On commence par préparer une dissolution de bromure de sodium contenant un poids connu de ce sel, dans un volume déterminé d'eau distillée. Je me sers ordinairement d'une dissolution de 2 grammes de bromure de sodium dans 400 centigrammes cubes d'eau ; 100 centimètres cubes de cette dissolution contiennent donc 5 décigrammes de bromure de sodium. Cette liqueur sert à titrer la dissolution de chlore au moment de l'analyse. Pour cela, on ajoute d'abord à 100 centimètres cubes de cette dissolution quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; puis on recherche quel volume il faut employer de la dissolution de chlore pour la décomposer. Un tube gradué, divisé en 100 parties égales, sert à contenir la liqueur de chlore. La petite éprouvette à pied, divisée en 100 parties de l'alcalimètre de Descroisilles, m'a servi de burette ; elle est très-commode en ce que sa capacité est très-convenable, et qu'on peut la boucher avec un bouchon de liége, de manière à éviter la déperdition du chlore dans l'air. Il est bon, dans le cours de l'opération, de la tenir enveloppée d'un papier noir, que l'on n'enlève que pour lire les divisions.

Cette petite éprouvette graduée étant remplie d'eau de chlore, on verse une certaine quantité de ce réactif dans la dissolution normale de bromure de sodium, placée dans un petit ballon de verre. Le liquide jaunit fortement par le brome mis en liberté. On place alors le ballon sur un fourneau ou sur une lampe à esprit-de-vin, et l'on fait bouillir le liquide. Au bout de trois minutes d'ébullition, la liqueur devient parfaitement incolore. On la retire du feu, on la laisse refroidir une à deux minutes, et l'on ajoute de nouveau du chlore. En portant de nouveau le liquide à l'ébullition, le brome se dégage, et la liqueur re-

devient limpide. On parvient, en répétant ce traitement, à déterminer d'une manière approximative le nombre de divisions de chlore qu'il faut employer pour décomposer la liqueur normale. Ce terme étant connu, on exécute une seconde fois la même opération, ce qui permet de titrer la liqueur normale d'une manière définitive.

Le titre de l'eau de chlore étant ainsi exactement fixé, il faut procéder à la détermination du brome contenu dans le liquide soumis à l'analyse. On opère pour cela comme on l'a fait pour titrer la liqueur de chlore. Si par exemple, c'est une eau minérale sur laquelle on opère, on place cette eau minérale, préalablement concentrée, dans un petit ballon de verre, on l'acidule par huit ou dix gouttes d'acide chlorhydrique, et l'on recherche par le moyen précédent la quantité de chlore qu'il faut employer pour que le liquide ne donne plus aucune trace de coloration jaune sous l'influence du chlore. Une première opération sert à déterminer ce titre approximativement; une seconde opération, faite en employant la même quantité d'eau minérale, sert à le fixer d'une manière définitive. Quand on connaît le nombre de divisions de chlore nécessaires pour décomposer tout le bromure de l'eau minérale, on a tous les éléments de l'analyse. En effet, il suffit d'établir une proportion, pour reconnaître combien la quantité de chlore employée représente de bromure de sodium; on détermine ensuite par le calcul la quantité en poids de brome que représente ce bromure de sodium. Si, dans l'eau minérale examinée, le brome est à l'état de bromure de potassium ou de magnésium, on combine par le calcul le brome trouvé avec le potassium ou le magnésium. Si, au contraire, comme c'est le cas le plus général, le brome existe dans l'eau minérale à l'état de bromure de sodium, l'opération fournit directement la quantité de bromure de sodium, puisque ce composé même avait servi à titrer la liqueur normale de chlore.

Telle est, dans ses détails, la méthode que je propose pour le dosage analytique du brome. Sous le rapport de la promptitude et de la commodité de l'opération, elle réunit, je crois, toutes les conditions désirables. J'espère que les chimistes qui auront occasion de la répéter, apprécieront ses avantages sous le rapport de l'exactitude. Mais je dois ajouter qu'elle présente sur les anciennes méthodes une supériorité particulière, en ce qu'elle permet, non-seulement de fixer la quantité de brome, mais aussi de reconnaître l'état sous lequel ce corps simple existe dans une eau minérale, condition qui n'était point réalisée dans les méthodes connues jusqu'à ce moment. C'est ce que l'on comprendra sans peine.

On sait que le bromure de magnésium, comme le chlorure de ce métal, perd une partie de son brome quand on évapore à siccité sa dissolution aqueuse. Quand on prend une dissolution de bromure de magnésium dans l'eau et qu'on l'évapore à sec, sur la fin de l'opération le sel est en partie décomposé; l'eau et le bromure se décomposent à la fois, et l'on observe un dégagement très-prononcé d'acide bromhydrique. On peut tirer parti de ce fait pour déterminer si le brome, dans une eau minérale, est combiné avec le sodium seul ou s'il est uni au magnésium. Il faut, pour cela, exécuter deux opérations. Dans la première, on détermine, par la dissolution titrée de chlore, la quantité totale de brome qui existe dans l'eau minérale. On prend ensuite la même quantité d'eau minérale sur laquelle on avait opéré, et on l'évapore à siccité. Par le fait de cette évaporation, le bromure de magnésium qui peut exister dans cette eau se décompose et perd une partie de son acide bromhydrique. Pour provoquer autant que possible la décomposition totale de ce bromure de magnésium, on a le soin d'ajouter au résidu desséché une petite quantité d'eau, et d'évaporer de nouveau à siccité. On peut admettre que, en répétant six à sept fois ces évaporations, la totalité

du bromure de magnésium a été détruite et a perdu son acide bromhydrique. Si donc on redissout ce résidu dans l'eau, qu'on l'additionne de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et que l'on détermine la quantité de brome qu'il renferme alors, on trouve, si le bromure de magnésium existait dans ce mélange, un nombre inférieur au premier, puisqu'une partie de brome appartenant au bromure de magnésium s'est dissipée par le fait de l'évaporation. La différence entre les deux nombres ainsi obtenus, doit évidemment représenter le brome qui a disparu pendant l'évaporation, et qui appartenait au bromure de magnésium. On est donc fondé à combiner par le calcul cette différence avec le magnésium, et à affirmer que le brome ainsi déterminé se trouvait à l'état de bromure de magnésium. Que si, au contraire, le résultat de ces deux opérations ne donne aucune différence, et que l'on trouve la même quantité de brome dans l'eau minérale évaporée à sec et dans l'eau simplement concentrée, on peut en conclure que le brome se trouvait tout entier en l'état de bromure de sodium.

Voici des exemples de ces deux cas.

J'ai pris 58^{gr},85 de l'eau mère de la saline de Kreusnach, de la densité de 1,293, et j'ai déterminé, sans lui faire subir d'évaporation, la quantité de chlore qu'il fallait employer pour chasser tout le brome qu'elle contenait. Il fallait, pour obtenir cet effet, employer 270 divisions de chlore. J'ai pris ensuite 55 grammes de la même eau mère, je l'ai évaporée à siccité, et j'ai ajouté au résidu, à cinq ou six reprises, de l'eau distillée, de manière à provoquer autant de ces petites évaporations. En redissolvant dans l'eau ces résidus et additionnant le liquide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, j'ai trouvé que, pour chasser le brome existant dans le résidu, il ne fallait plus employer que 208 divisions de chlore. En calculant sur ces données, j'ai établi que l'eau mère de Kreusnach renferme, pour

1 kilogramme de liquide, $8^{gr},70$ de bromure de sodium, et $2^{gr},6$ de bromure de magnésium.

En opérant de la même manière, j'ai reconnu que 145 grammes d'eau mère de Nauheim non évaporée exigeaient 208 divisions de chlore, tandis que le même poids de cette eau mère évaporée à siccité et reprise par l'eau, n'exigeait plus pour la décomposition du bromure que 44 divisions de la même dissolution de chlore. D'où j'ai conclu que 1 kilogramme de l'eau mère de Nauheim renferme $2^{gr},60$ de bromure de sodium, et $1^{gr},43$ de bromure de magnésium.

Par une opération du même genre, j'ai trouvé que l'eau mère de Salis, en Béarn, de la densité de 1,218, renferme $1^{gr},60$ de bromure de sodium et 63 centigrammes de bromure de magnésium.

Voici maintenant un autre cas dans lequel j'ai pu reconnaître, grâce à l'emploi de ce moyen, que le brome d'une eau minérale se trouve tout entier contenu dans cette eau à l'état de bromure de sodium.

J'ai analysé l'eau de la Méditerranée sous le rapport de la quantité de brome, et j'ai voulu fixer la forme sous laquelle ce corps s'y trouve contenu. J'ai pris 1 litre d'eau de la mer recueillie à Cette, à quelque distance de la côte, et j'ai concentré ce liquide. Dans son remarquable Mémoire sur l'analyse de l'eau de la Méditerranée, M. Usiglio a reconnu que le bromure de sodium commence à se séparer quand l'eau de la mer est parvenue, par l'évaporation, à 25 degrés de l'aéromètre. J'ai donc eu la précaution d'arrêter l'évaporation à 25 degrés, c'est-à-dire lorsque le liquide occupait un volume de 112 centimètres cubes. J'ai déterminé alors, par la dissolution titrée de chlore, la quantité de bromure de sodium qui existait dans ce mélange. J'ai trouvé qu'il en contenait 121 milligrammes par litre. J'ai pris ensuite 1 litre de la même eau, je l'ai évaporée jusqu'à siccité, et j'ai repris cinq à six fois le résidu avec de l'eau distillée,

de manière à décomposer, pendant le cours de ces évaporations multipliées, les bromures terreux s'ils existaient dans ce résidu. Le mélange salin redissous dans l'eau, filtré et additionné d'un peu d'acide chlorhydrique, a été analysé par la liqueur titrée de chlore. J'ai trouvé comme résultat 119 milligrammes de bromure. La différence entre ces deux nombres est si faible, que je l'attribue à quelque erreur légère de l'opération, et que je regarde comme identiques les nombres obtenus dans ces deux opérations. Il résulterait de là, que 1 litre d'eau de la Méditerranée, pris à Cette, renferme 121 milligrammes de bromure de sodium et ne contient pas de bromure de magnésium.

Ce nombre, pour le dire en passant, diffère sensiblement de celui qu'a donné M. Usiglio, pour l'eau de la Méditerranée prise dans les mêmes parages. Ce chimiste a trouvé, en effet, que 1 litre d'eau renferme 570 milligrammes du même sel. J'espère que M. Usiglio voudra bien répéter cette détermination, et fixer, avec la précision qui lui est familière, de quel côté peut se trouver l'erreur.

Les exemples que je viens de citer suffisent pour faire comprendre comment le procédé d'analyse que je propose peut servir à reconnaître, dans les eaux minérales, sous quel état le brome s'y trouve contenu; le bromure de sodium et celui de magnésium sont, en effet, les seuls composés de brome que l'on ait rencontrés jusqu'ici dans les eaux naturelles.

Il me reste à prévoir quelques difficultés qui pourraient se présenter dans l'exécution pratique de ce procédé d'analyse, et à indiquer le moyen de les surmonter.

L'emploi du chlore pour le dosage du brome pourrait occasionner des erreurs sensibles, si l'on agissait sur des eaux minérales contenant un sel de fer ou de manganèse. Le fer et le manganèse se trouvant dans ces eaux à l'état de sel de protoxyde, le chlore serait absorbé par ces oxydes qui passeraient à l'état de peroxydes, et introduiraient ainsi

une cause grave d'erreur dans le résultat de l'analyse. Il est donc nécessaire, avant de procéder à la détermination du brome, de séparer exactement l'oxyde de fer ou de manganèse. Comme l'oxyde de fer se précipite par la seule ébullition de l'eau, il suffit, pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, d'évaporer la liqueur à peu près jusqu'à siccité. On provoque, de cette manière, la séparation de l'oxyde de fer, qui, dès lors, ne peut plus exercer d'influence fâcheuse sur le résultat de l'opération.

On a très-souvent l'occasion de doser le brome dans les eaux mères des salines. En Allemagne, la thérapeutique s'est emparée avec avantage de ce genre de produits, et l'on se sert de ces résidus salins pour les mêler aux bains d'eaux minérales, et accroître ainsi leur activité. L'analyse de ces eaux mères sera même l'un des cas dans lesquels le procédé d'analyse que je propose trouvera le plus d'applications et d'avantages. Or il arrive quelquefois, quand ces eaux mères sont restées longtemps exposées à l'air, qu'elles sont assez fortement colorées en jaune. Cette circonstance est fâcheuse pour l'emploi du procédé que je décris, car la couleur jaune du liquide se confond avec la couleur du brome, et d'ailleurs cette coloration est due quelquefois à des matières organiques qui peuvent s'emparer d'un peu de chlore, et dissimuler ce dernier au détriment de l'analyse. Il importe donc de détruire cette coloration. Le charbon m'a mal réussi pour arriver à ce résultat, et d'ailleurs il était à craindre qu'il ne retînt quelques substances salines. Un moyen qui réussit très-bien pour obtenir la décoloration complète des liqueurs, c'est d'y verser quelques gouttes de brome, et de faire ensuite bouillir pour chasser l'excès de brome. Je me suis assuré par l'expérience que, pourvu que la liqueur fût maintenue acide, elle ne retenait aucune trace de brome, et que l'on pouvait faire, dans ce cas, intervenir ce corps sans avoir à en redouter de conséquence fâcheuse pour l'analyse.

La présence d'une quantité notable de matière organique dans les eaux minérales pourrait être une complication pour l'emploi de ce mode nouveau d'analyse. Il suffirait, dans un cas de ce genre, d'évaporer à siccité et de chauffer un peu fortement le résidu dans une capsule, pour provoquer la destruction de la matière organique. Disons cependant que les matières organiques ne se trouvent guère en proportion notable que dans les eaux sulfureuses; et, jusqu'ici, on n'a pas signalé la présence des bromures dans les eaux minérales de ce genre.

Le procédé d'analyse des bromures, par la dissolution titrée de chlore, présenterait enfin, dans son application, une difficulté évidente dans le cas où la liqueur examinée contiendrait des iodures. On comprend, en effet, que le chlore serait employé, dans ce cas, à chasser l'iode, et que l'on commettrait une erreur notable en portant cette quantité de chlore sur le compte du brome. Mais il suffit, pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, de commencer par séparer l'iode de la dissolution. Le chlorure de palladium est le réactif le plus convenable à cet effet. Seulement, il faut avoir l'attention de séparer ensuite l'excès du chlorure de palladium restant dans la liqueur, à l'aide de l'hydrogène sulfuré; le métal se précipite à l'état de sulfure. On fait ensuite bouillir la liqueur pendant quelque temps, pour chasser complétement les dernières traces d'hydrogène sulfuré. Si, en effet, ce dernier composé persistait dans le liquide, il réagirait ensuite sur le chlore, et introduirait ainsi dans l'analyse une cause d'erreur.

Cependant il ne faut pas trop s'exagérer l'importance de l'inconvénient dont il est question. La présence de l'iode, uni à la fois au brome et au chlore, est, au moins pour les eaux minérales, un fait assez rare. Bien que l'opinion générale soit loin de s'accorder avec cette affirmation, je puis assurer que la réunion simultanée de ces trois corps ne s'observe que très-rarement. Dans les nombreuses analyses d'eaux

bromurées que nous avons faites, M. Mialhe et moi, pendant notre travail sur les eaux d'Allemagne, nous n'avons jamais rencontré l'iode uni au brome, soit dans les eaux minérales, soit dans les eaux mères des salines. J'ai eu plusieurs fois l'occasion de rechercher l'iode dans l'eau de la mer, et, bien que l'existence de l'iode dans les plantes marines dénote suffisamment sa présence dans cette eau, je n'ai jamais réussi à la mettre en évidence. J'ai effectué tout récemment cette recherche en agissant sur les eaux mères de nos salines, et je n'ai pas réussi davantage. On avait annoncé l'existence de l'iode dans l'eau de Balaruc; ce fut inutilement que je cherchai à manifester son existence dans le résidu de la concentration de 10 litres de cette eau, lorsque nous en fîmes l'analyse, M. Marcel de Serres et moi, dans le travail que nous avons publié à cette occasion en 1847.

On voit, en résumé, que ce procédé d'analyse ne peut rencontrer dans la pratique aucune difficulté sérieuse.

L'emploi d'une dissolution titrée de chlore n'est pas le seul moyen que l'on puisse employer pour déterminer, avec exactitude, la quantité de brome dans les combinaisons ou dans les mélanges au milieu desquels il est engagé. J'ai imaginé et je me suis servi avec succès d'une autre méthode d'analyse, fondée sur des principes tout différents, et que je crois également susceptible d'une grande exactitude. Son exécution est plus longue que celle de la précédente; je ne crois pas inutile cependant de la faire connaître aux chimistes, car elle s'appliquera avec avantage pour contrôler les résultats fournis par la méthode précédemment décrite.

Ce second moyen consiste essentiellement dans l'emploi du chlore et de l'éther pour enlever le brome, et dans la transformation du brome ainsi isolé en bromure de sodium, que l'on décompose ensuite par le chlore. La différence entre le poids du chlorure et du bromure de sodium réunis, et le poids du chlorure qui reste seul après la décomposition

du bromure par le chlore, indiquent, à l'aide du calcul, la quantité de brome cherchée.

Sérullas avait proposé un procédé fondé sur des principes analogues; mais son exécution était tellement vicieuse, que l'on ne pouvait compter, en aucune manière, sur les résultats qu'il fournissait. Il me suffit de dire que, selon M. Henri Rose (1), pour arriver à un résultat qui se rapprochât davantage de la vérité, il fallait « augmenter d'un tiers ou d'un quart la quantité trouvée de chlorure d'argent. » L'analogie de mon procédé avec celui de Sérullas ne se remarque d'ailleurs que pour la première partie de l'opération.

Voici cette seconde méthode d'analyse. L'eau minérale concentrée, ou la dissolution contenant le bromure à doser, est placée dans un flacon de verre bouché à l'émeri; on ajoute son volume d'éther; on verse alors la dissolution de chlore, et l'on agite. Par le repos, le brome dissous dans l'éther surnage. Pour reconnaître si la quantité de chlore ajoutée est suffisante, on introduit, dans la partie aqueuse de la liqueur, un peu de dissolution de chlore. On y parvient aisément en se servant d'une pipette à longue tige, dont l'aspiration est provoquée par une boule de caoutchouc. Si la quantité de chlore ajoutée est suffisante, on le reconnaît à ce que la liqueur jaunit, par le brome rendu libre, à l'endroit où il est en contact avec le chlore. On reconnaît mieux encore si la décomposition est complète, en prenant un peu de cette dissolution aqueuse avec la pipette, en essayant sur elle l'action du chlore. Quand une goutte de chlore ajoutée rend immédiatement la liqueur tout à fait incolore, c'est le signe que tout le bromure est décomposé. Avec la pipette à boule de caoutchouc, on exécute très-commodément, et sans aucune perte, ces petites manœuvres, qui ne demandent pas même de l'adresse (2).

(1) *Traité pratique d'analyse chimique*, 1re édit., page 477.

(2) Je me suis servi, pour les analyses de ce genre, d'un flacon bouché à

Lorsque la dissolution du bromure est entièrement décomposée par le chlore, on retire avec la pipette la liqueur éthérée, contenant le brome qui surnage le liquide. On ajoute ensuite un peu d'éther nouveau, qui dissout les dernières traces de brome et éclaircit complétement la liqueur, qui, avant cela, avait une teinte jaunâtre provenant du brome dissous dans l'eau. Cette nouvelle liqueur éthérée, d'une couleur jaune beaucoup plus pâle, est également enlevée à l'aide de la pipette, et l'on peut, en agissant ainsi avec précaution, séparer tout le brome en entraînant une quantité très-minime de la liqueur saline sur laquelle on a opéré.

L'éther bromé, que l'on enlève ainsi successivement, est versé au fur et à mesure dans une fiole à médecine, dans laquelle on a placé par avance un peu de dissolution de soude à l'alcool. La liqueur éthérée, en contact avec la liqueur alcaline, se décolore complétement, et se change en bromate et en bromure. L'éther surnage entièrement décoloré.

Cette dissolution alcaline, surnagée par l'éther, est alors versée dans une capsule de porcelaine, et placée sur un bain de sable froid que l'on échauffe peu à peu, de manière à volatiliser l'éther. Quand l'éther a disparu, on voit se séparer une très-petite quantité de matière comme résineuse, qui provient de l'action de la potasse sur l'éther; on filtre pour séparer cette matière. On sature alors très-exactement la liqueur par l'acide chlorhydrique, de manière à changer la soude en chlorure de sodium. On évapore alors à siccité, ce qui fournit un mélange de chlorure et de bromure de sodium uni à un peu de bromate de soude.

---

l'émeri, de la capacité d'un quart de litre, et portant à sa partie inférieure un robinet de verre. Ce petit appareil est très-commode pour ce genre d'opérations; mais comme il n'existe pas dans tous les laboratoires, je décris ici l'opération comme on peut l'effectuer dans un flacon ordinaire.

Pour décomposer ce bromate de soude, et un peu de chlorate de soude qui pourrait aussi exister dans le mélange, on le calcine, dans un creuset de platine couvert, jusqu'au rouge sombre, de manière à ce qu'il devienne un peu pâteux, mais sans le fondre, car il se volatiliserait ainsi un peu de chlorure et de bromure. Pendant cette calcination, le sel noircit légèrement. Ce mélange, ainsi calciné, est alors pesé avec soin ; on le dissout ensuite dans de l'eau distillée. Le faible résidu de charbon qui s'est formé est recueilli sur un filtre, et pesé quand son poids est appréciable. On distrait ce poids de celui du mélange calciné.

Il ne reste plus qu'à transformer le bromure existant dans la liqueur en chlorure, afin d'apprécier, par la différence de poids que cette décomposition amène, la quantité de brome cherchée. Pour cela, on dissout dans l'eau distillée le mélange salin, on le place dans un ballon de verre, on l'acidule par un peu d'acide chlorhydrique, et on le traite par une dissolution aqueuse de chlore ; la liqueur jaunit aussitôt par la formation du brome libre. On la porte à l'ébullition pour chasser le brome. On ajoute de nouveau un peu de chlore. Si le liquide prend encore une couleur jaune, on le fait bouillir de nouveau pour chasser tout le brome, et l'on parvient ainsi à mettre le brome tout entier en liberté et à le remplacer par le chlore.

Cette dissolution est alors évaporée à siccité, le résidu est calciné dans un creuset de platine couvert, jusqu'au-dessus du rouge. On pèse ensuite le résidu de cette calcination. La différence entre les deux pesées donne le poids du brome, à l'aide du calcul. En effet, la quantité de brome cherchée est à la différence de ces deux pesées, comme le poids atomique du brome est à la différence des poids atomiques du brome et du chlore. En multipliant cette différence par le chiffre 1,7947, c'est-à-dire par l'équivalent du brome

divisé par la différence des équivalents du brome et du chlore, on arrive à un nombre qui exprime la quantité de brome existant dans le mélange.

Pour mieux faire comprendre ce procédé, je rapporterai les détails d'une de ces analyses, avec les nombres qu'elle a fournis.

J'ai pesé 60 grammes de sel marin purifié par trois cristallisations, et parfaitement exempt de bromure et d'iodure ; je l'ai dissous dans l'eau, et j'ai ajouté à cette liqueur $1^{gr},68$ de bromure de potassium contenant, d'après le calcul, 55 centigrammes de brome. Cette dissolution, introduite dans le flacon de verre, a été traitée par le chlore et l'éther ; l'éther bromé a été mis en contact avec une dissolution de potasse pure ; la potasse étant saturée par l'acide chlorhydrique et le liquide évaporé, on a calciné le résidu dans un creuset de platine. Après cette calcination, le mélange de chlorure et de bromure de potassium pesait $3^{gr},79$. On l'a dissous dans l'eau et traité par le chlore liquide ; on a évaporé la dissolution et calciné légèrement le résidu. Ce résidu calciné pesait $3^{gr},49$. La différence entre ces deux pesées est donc de 3 décigrammes ; en calculant comme il vient d'être dit, on trouve pour résultat $1^{gr},635$ de bromure de potassium, contenant 538 milligrammes de brome. L'erreur de 1 centigramme, que l'on trouve comme résultat de cette analyse, paraîtra bien faible, si on la compare à l'incertitude qui avait régné jusqu'ici sur les résultats des analyses exécutées avec les procédés anciennement connus.

Cette seconde méthode pour l'analyse des bromures sera particulièrement utile comme moyen de contrôle du procédé précédemment décrit.

Je ne me suis proposé, dans ce travail, que d'envisager les procédés qui peuvent servir au dosage du brome. Cepen-

dant, quand on connaît l'analogie étroite que le brome et l'iode présentent entre eux, il est facile de prévoir que le procédé d'analyse des bromures, à l'aide d'une dissolution titrée de chlore, pourra trouver son application pour le dosage de l'iode. Il suffit, en effet, de prendre une dissolution de brome et de la titrer avec une quantité connue d'un iodure soluble; cette dissolution peut servir à apprécier la richesse en iodure d'un mélange salin.

Je n'ignore pas que ce mode de dosage perd beaucoup de son importance quand il s'agit de l'iode, car ce dernier métalloïde donne naissance à des composés insolubles avec des substances qui ne fournissent pas de précipité par le chlore et le brome; aussi trouve-t-on dans le sulfate de cuivre et le chlorure de palladium, des moyens assurés d'opérer exactement la séparation de ces corps. Mais il est des cas dans lesquels on veut s'affranchir de la lenteur de l'analyse par les pesées, et, dans cette circonstance, l'usage d'une dissolution titrée de brome présente beaucoup d'avantages. En effet, l'emploi tous les jours plus répandu en médecine de l'iodure de potassium, son prix très-élevé, ont amené à y mêler dans le commerce plusieurs sels étrangers de moindre valeur, tels que des sulfates, des chlorures, des bromures. Il importe beaucoup aux pharmaciens de reconnaître l'existence de ces fraudes; et, pour éviter les lenteurs de l'analyse chimique, on a proposé plusieurs moyens de reconnaître la pureté des iodures de potassium du commerce. En 1846, M. Berthet a proposé de reconnaître le degré de l'iodure de potassium, en mettant à profit la réaction qu'un iodate alcalin exerce, sous l'influence de l'acide sulfurique, sur l'iodure de potassium. Il y a, dans ce cas, décomposition des deux sels et précipitation de tout l'iode qui fait partie de chacun d'eux. On a, en effet,

$$IO^5, NaO + 5IK + 6SO^3 = SO^3, NaO + 5SO^3, KO + 6I.$$

M. Berthet compose avec l'iodate de soude, additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique, une liqueur normale qu'il place dans une burette graduée, et il apprécie la richesse de l'iodure en décomposant ce sel par cette liqueur normale. Il fait bouillir le liquide pour chasser l'iode, et reconnaît ainsi le moment précis où l'iode a disparu en entier.

Ce procédé est exact dans son application; mais il est facile de voir que l'emploi d'une dissolution titrée de brome, pour obtenir le même effet, lui est à tous égards bien supérieur. En effet, l'iodate de soude est un sel dont la préparation est assez délicate; il est difficile de le priver de tout iodure, et, sous ce rapport, la dissolution de brome dans l'eau est un réactif bien plus simple à obtenir. En outre, l'iodate de soude donne lui-même, pendant la réaction que l'on provoque, un dépôt d'iode, lequel se réunit à l'iode fourni par l'iodure analysé. C'est évidemment un mode assez irrégulier d'expérimentation, que d'introduire, dans la recherche pratique d'un corps, le corps même que l'on veut doser : aussi, quand on exécute cette opération, est-on surpris de la quantité considérable d'iode qui se dépose. Ce corps se précipite au sein des liqueurs sous la forme d'une poudre noire, et il faut un temps assez long pour que l'ébullition l'ait fait entièrement disparaître. Le procédé employé par M. Berthet pour l'analyse de l'iodure du potassium du commerce ne peut donc, je crois, entrer sous aucun rapport en balance avec celui dont je parle.

Quant aux moyens d'exécution, ils sont en tout semblables à ceux que j'ai exposés en parlant de l'analyse des bromures. La dissolution de brome est préparée en prenant une dissolution aqueuse saturée de brome, que l'on obtient en laissant en contact pendant vingt-quatre heures de l'eau distillée avec un excès de brome; on étend cette dissolution de douze fois son volume d'eau, et l'on obtient ainsi une liqueur d'une couleur jaune assez pâle. Cette dissolution

se titre avec de l'iodure de potassium pur. Pour obtenir ce dernier sel à cet état, on doit préparer de l'iodate de potasse par l'action de l'iode sur la potasse pure, et calciner ensuite le sel dans un creuset de platine.

La décomposition des iodures par le brome présente d'ailleurs les mêmes phénomènes que la décomposition des bromures par le chlore. Quand on verse dans la dissolution d'un iodure la dissolution titrée de brome, la liqueur prend une couleur jaune-brun très-prononcée, et quand on vient à chauffer le liquide, on voit l'iode se dégager en formant de faibles vapeurs violettes; la liqueur s'éclaircit bientôt et reste parfaitement incolore. Il est peut-être un peu plus difficile de saisir le point précis où la décomposition est complète, quond on agit avec le brome que quand on se sert du chlore : la couleur légèrement jaunâtre de l'eau bromée rend ce point plus délicat à apprécier; mais, avec un peu d'habitude, on surmonte sans peine cette difficulté, et le procédé présente tout autant d'exactitude, quand il s'agit de doser un iodure par le brome, que lorsque l'on dose les bromures par le chlore.

NOTE SUR LA PRÉPARATION DES ACIDES MÉTALLIQUES;

PAR M. ALVARO REYNOSO.

La facilité avec laquelle le permanganate de potasse cède son oxygène, m'a fait penser qu'il serait possible, en opérant en présence de la potasse, de l'employer à la préparation de certains sels à acide métallique, dont quelques-uns n'avaient pu être obtenus que par voie sèche.

J'essayai d'abord l'action d'un mélange de permanganate de potasse et de potasse caustique sur un sel de sesquioxyde de chrome; la réaction fut instantanée à la température ordinaire. En filtrant pour séparer l'oxyde de

manganèse produit, et se débarrassant du permanganate de potasse en excès au moyen d'un corps organique, du papier par exemple, on obtient une liqueur qui ne contient plus que du chromate de potasse avec un excès d'alcali. Cette réaction est si nette, qu'on peut l'employer à reconnaître des traces de chrome. En effet, il suffit pour cela d'opérer comme nous l'avons dit sur la liqueur à examiner, et de constater, dans la liqueur dépouillée de l'excès d'alcali par l'acide acétique, toutes les propriétés des chromates, entre autres la formation de l'acide perchromique au moyen de l'eau oxygénée ; l'acide perchromique est soluble dans l'éther qu'il colore en bleu violacé pour peu qu'il en existe. Cette formation, aussi élégante que sensible, de l'acide perchromique est due à M. Barreswil.

Les protosels d'antimoine peuvent aussi s'oxyder et donner naissance à de l'antimoniate de potasse. Si l'on veut préparer de l'antimoniate de potasse *grenu*, qui, comme on le sait, est le réactif de la soude, il suffira de précipiter le protochlorure d'antimoine par la potasse, de redissoudre le précipité dans un excès d'alcali, et d'ajouter du permanganate de potasse jusqu'à ce que la liqueur reste colorée ; alors, pour se débarrasser de l'excès de permanganate de potasse, on pourra ajouter quelques gouttes d'une dissolution alcaline d'oxyde d'antimoine.

Si l'on employait une matière organique pour détruire le permanganate de potasse en excès, une partie du manganèse resterait en dissolution dans la potasse à la faveur de la matière organique, ce qui, du reste, n'aurait pas un grand inconvénient, puisque le sel qu'on prépare doit être purifié par cristallisation.

Lorsque la liqueur a été ainsi décolorée, on évapore, on laisse refroidir ; il se dépose de petits cristaux d'antimoniate de potasse qu'on lave jusqu'à ce que les eaux de lavages ne contiennent plus de chlorure de potassium ni de potasse.

J'ai remarqué que, quand on veut dissoudre l'oxyde d'antimoine dans la potasse, il faut, pour que la dissolution s'opère bien, verser le sel d'antimoine dans la potasse; car alors l'oxyde d'antimoine à l'état naissant, se trouvant en présence d'un excès de potasse, se dissout facilement, pendant que, quand on verse la potasse dans le protosel d'antimoine, l'oxyde d'antimoine s'agglomère et ne se dissout plus complétement dans la potasse.

Ce procédé de préparation d'antimoniate de potasse a l'avantage de donner, en fort peu de temps, un réactif dont la préparation était très-longue et si délicate, que fort rarement on l'obtenait. On comprend, du reste, l'importance d'un procédé rapide pour la préparation de ce sel, lorsqu'on se rappelle sa facile décomposition. En effet, comme l'a démontré M. Fremy dans son Mémoire sur les acides métalliques, l'antimoniate de potasse grenu en dissolution se transforme, au bout d'un certain temps, en antimomoniate gommeux et en biantimoniate de potasse, de manière qu'il reste un mélange de biantimoniate et d'antiniate grenu et gommeux, mélange qui, précipitant non-seulement les sels de potasse, mais encore tous les sels solubles, pourrait induire en erreur, d'autant plus que cette décomposition peut s'opérer quelquefois du jour au lendemain.

Cependant M. Fremy dit avoir conservé, pendant plusieurs mois, de l'antimoniate grenu en dissolution sans constater de décomposition.

Les protosels d'étain, traités de la même manière que les sels d'antimoine, produisent du stannate de potasse.

Quant au sesquioxyde de fer et au bioxyde de cuivre, à priori on pouvait penser qu'ils ne se transformeraient pas en acides ferrique et cuprique, car ces acides se détruisent en présence des corps très-divisés, comme de l'oxyde de manganèse par exemple, qui se serait nécessairement formé dans cette réaction.

L'expérience a, du reste, prouvé la vérité de cette supposition.

Le plomb passe à l'état de bioxyde, mais celui-ci ne s'unit pas à la potasse.

Les sels de bismuth ne produisent rien.

SOLUTION DU PROBLÈME DU SON FONDÉE SUR LA CONSTITUTION ATOMIQUE DES FLUIDES;

PAR M. LE PROFESSEUR POTTER.

Philosophical Magazine, février 1851, page 101.

Newton a trouvé que la vitesse du son dans l'air est représentée par la formule

$$\sqrt{g\,H},$$

dans laquelle g est l'intensité de la pesanteur, égale à une vitesse de $32^{pieds},19$ par seconde, et H la hauteur de l'atmosphère en la supposant homogène. Sa méthode a été contestée; mais jusqu'ici on n'a établi aucune autre expression de la vitesse du son qui pût remplacer la sienne. Cependant on a trouvé que la valeur donnée par la formule

$$\sqrt{g\,H}$$

est d'environ $\frac{1}{6}$ plus petite que la vitesse fournie par l'expérience. L'illustre géomètre Laplace a réussi le premier à donner une explication de ce désaccord; il prétendait que la chaleur sensible qui est développée par la compression subite de l'air, était suffisante pour en rendre compte, et l'on a fait des calculs pour faire voir que l'on pouvait de cette manière expliquer complétement la valeur numérique de cette différence.

La théorie de Laplace a été considérée comme insoute-

nable par beaucoup de géomètres et de physiciens éminents. En effet, il est bien certain qu'une onde sonore peut commencer indistinctement par une dilatation ou par une compression, et que dans une cloche ou dans une plaque vibrante, si d'un côté d'une ligne nodale cette onde commence par une condensation, elle commencera de l'autre côté par une dilatation; de sorte que le raisonnement de Laplace eût été également applicable si la vitesse du son dans l'air, au lieu d'être de $\frac{1}{6}$ plus grande que la vitesse théorique, avait été trouvée de $\frac{1}{6}$ plus petite : on n'aurait tenu compte alors que du froid dégagé par la dilatation.

En parcourant l'histoire de la théorie du son, les savants à venir seront étonnés de voir combien de personnes ont donné leur assentiment aux vues de Laplace.

Depuis plus de dix ans, l'auteur de ce Mémoire a constamment et publiquement exprimé la conviction qu'il existe une erreur fondamentale dans la manière de traiter l'hydrodynamique par rapport aux fluides élastiques; car les équations usitées jusqu'ici ne sont susceptibles de fournir une solution exacte, ni de la théorie du son, ni d'autres problèmes intéressants.

En même temps, l'auteur a fréquemment exprimé l'opinion que ce sujet ne pourra être traité avec succès que lorsqu'on aura introduit dans l'hydrodynamique la théorie de la constitution atomique des corps. Ayant maintenant quelque loisir, il a entrepris avec un succès complet, l'examen des équations fondamentales de la théorie du son; il attribue ce succès à l'instruction en chimie qu'il a reçue dans sa jeunesse par feu Dalton, lequel, en traitant dans son Cours de la force élastique et de la chaleur et du froid dégagés, l'a pleinement convaincu de la nécessité de tenir compte des variations dans la distance des centres des atomes pendant la compression et la dilatation des gaz.

Un tel enseignement n'a jamais pu être oublié par un mathématicien qui s'occupe des équations du mouvement

des fluides; mais tant que la question n'avait pas été éclaircie, il pouvait paraître difficile d'appliquer le calcul à ce sujet, quoique la méthode soit extrêmement simple, une fois qu'elle est trouvée.

Nous pouvons, selon l'habitude, considérer l'air comme un fluide homogène, avec un arrangement cubique de ses atomes; il n'est pas nécessaire de tenir compte de la chaleur dégagée par les condensations, ni du froid provenant des dilatations; car, d'après l'expérience, la vitesse du son ne varie ni avec son intensité, ni avec son degré d'acuité ou de gravité, de sorte que nous n'avons à employer que la loi de Boyle (ou de Mariotte), suivant laquelle, dans une masse de gaz donnée, la force élastique est directement proportionnelle à la densité, et réciproquement proportionnelle au volume.

Soient, d'après la notation ordinaire,

p la pression sur l'unité de surface, pression qui donne la mesure de la force élastique du gaz;

ρ la densité du gaz. Nous aurons, suivant la loi de Boyle,

$$p = k\rho.$$

Appelons p_1, ρ_1 et V_1 la pression, la densité et le volume correspondants d'une masse de gaz, et $2r_1$ la distance des centres de deux molécules contiguës, et soient

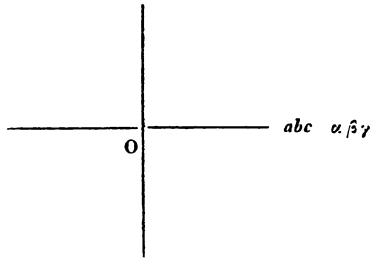
p', ρ', V' et $2r'$ les mêmes quantités après le changement de volume.

Supposons que le déplacement n'ait lieu que dans le sens du mouvement de l'onde, et soient

O l'origine des coordonnées;

a, b, c la position de trois molécules contiguës, lorsque le fluide est encore au repos dans la direction de l'ébranlement, et

α, β, γ les mêmes molécules après un intervalle de temps t après l'ébranlement.



Soient

$Ob = x$, $O\beta = y$, $ab = bc = 2r_1 = 2\delta x$; $\alpha\beta = 2r'$; $\beta\gamma = 2r''$.

$(2\delta x)^2$ étant l'aire d'une face du cube que nous attribuons à l'atome b, $(2\delta y)^2$ sera celle qu'il faudra attribuer à l'atome β par rapport auquel nous allons considérer les forces élastiques. Si y' et y'' sont respectivement les coordonnées des faces antérieure et postérieure du cube β, nous aurons

$$r' = y - y' = \frac{dy}{dx}\delta x - \frac{d^2y}{dx^2}\frac{\delta x^2}{1.2} + \ldots,$$

$$r'' = y'' - y = \frac{dy}{dx}\delta x + \frac{d^2y}{dx^2}\frac{\delta x^2}{1.2} + \ldots;$$

et en formant l'équation du mouvement par rapport à la molécule β, nous aurons

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\text{Pression sur la face antérieure.} \quad \text{Pression sur la face postérieure.}}{\text{Masse de 1 atome.}}$$

$$= \frac{(2\delta y)k\,\frac{\text{masse de 1 atome.}}{8r'^3} - (2\delta y)^2 k\,\frac{\text{masse de 1 atome.}}{8r''^3}}{\text{Masse de 1 atome.}}$$

$$= \frac{(\delta y)^2 k}{2}\left(\frac{1}{r'^3} - \frac{1}{r''^3}\right)$$

$$= \frac{\delta y^2 k}{2}\left[\begin{array}{l}\left(\frac{dy}{dx}\delta x - \frac{d^2y}{dx^2}\frac{\delta x^2}{1.2} + \ldots\right)^{-3} \\ -\left(\frac{dy}{dx}\delta x + \frac{d^2y}{dx^2}\frac{\delta x^2}{1.2} + \ldots\right)^{-3}\end{array}\right],$$

$$\frac{\delta y^2 k}{2}\left[3\left(\frac{dy}{dx}\right)^{-4}\frac{d^2y}{dx^2}\delta x^{-2} + \ldots\right] = \frac{3}{2}k\frac{d^2y}{dx^2}\frac{\left(\frac{\delta y}{\delta x}\right)^2}{\left(\frac{dy}{dx}\right)^4} + \ldots.$$

En négligeant les termes plus élevés de la série et mettant $\frac{\delta y}{\delta x} = \frac{dy}{dx}$, ce qui est permis à cause de la petitesse des atomes de la matière, nous avons

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{3}{2} k \frac{\frac{d^2y}{dx^2}}{\left(\frac{dy}{dx}\right)^2}.$$

Cette équation ne diffère de l'équation différentielle ordinaire du mouvement vibratoire que par le coefficient $\frac{3}{2}$.

En mettant dans les équations connues $\frac{dy}{dx} = 1$, nous avons l'intégrale

$$y = F(x - at) + f(x + at),$$

et, d'après les propriétés du mouvement des ondes, la vitesse de propagation est égale à $\sqrt{\frac{3}{2} k}$; c'est donc là la valeur de a dans l'intégrale.

Maintenant, si ce calcul est exact, nous trouverons la vitesse du son égale à $\sqrt{\frac{3}{2} k}$, en substituant d'après la méthode ordinaire à la place de k sa valeur : gH, comme dans le commencement de ce Mémoire. En admettant les données de Poisson (*Traité de Mécanique,* 2e édit., t. II, p. 715), nous trouvons pour la température de 15°,9 centigrades la vitesse de $\sqrt{\frac{3}{2} gH} = 1122^{\text{pieds}},2$ anglais par seconde, tandis que Poisson cite le nombre $340^{m},89$ ou $1118',4$ par seconde, comme le résultat des expériences faites par les Commissaires du Bureau des Longitudes.

M. J. Herschel s'exprime ainsi dans son *Traité du Son :* « Nous pouvons admettre sans hésitation le nombre rond » de 1 090 pieds comme exact à une aune (*yard*), et pro-

» bablement même à 1 pied près. » Ce chiffre se rapporte à la température de o degré, et en calculant pour la température de 15°,9 au-dessus de zéro, d'après la règle du même auteur, que chaque degré (Fahrenheit) ajouté à la température de l'atmosphère fait augmenter la vitesse de 1′,14, nous trouvons la vitesse de 1122,6 par seconde, qui ne diffère pas même de $\frac{1}{2}$ pied de la vitesse théorique que nous venons de trouver.

L'auteur a l'intention d'appliquer prochainement le procédé qui vient d'être employé, aux équations générales du mouvement des fluides par rapport aux milieux élastiques.

OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES. — SEPTEMBRE 1831.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	764,35	+18,3		763,84	+17,3		762,78	+17,9		762,20	+16,8		+18,6	+10,8	Couvert.....	O.
2	760,31	+15,6		759,50	+16,6		758,52	+18,2		759,01	+17,5		+19,4	+14,3	Pluie.....	O.
3	759,47	+16,6		759,07	+17,6		758,15	+18,6		758,18	+15,7		+19,0	+14,7	Couvert.....	N. O.
4	757,83	+16,1		757,25	+19,2		756,41	+20,9		757,45	+16,6		+21,0	+12,5	Couvert.	N. O.
5	758,98	+16,3		759,09	+18,3		758,95	+18,7		759,36	+16,5		+19,1	+14,6	Très-nuageux.....	N. N. E.
6	760,77	+15,8		760,54	+17,8		760,43	+18,0		762,70	+13,2		+19,0	+13,5	Couvert.....	N. E. fort.
7	764,19	+12,0		764,49	+16,2		763,91	+17,3		765,62	+12,7		+17,6	+ 9,7	Couvert.....	N. E.
8	766,50	+13,6		767,00	+16,2		766,57	+16,3		766,60	+13,0		+16,9	+ 9,3	Éclaircies.....	N. assez fort.
9	767,16	+13,2		766,87	+15,9		766,16	+17,0		767,13	+11,4		+17,3	+ 8,5	Beau.....	E.
10	768,32	+14,8		767,58	+16,9		766,78	+18,4		767,17	+13,4		+18,6	+ 9,0	Beau.....	E. N. E.
11	767,82	+14,2		767,27	+17,4		766,35	+18,6		766,03	+14,6		+19,5	+ 7,6	Vaporeux.....	E.
12	766,60	+15,2		765,54	+17,9		764,43	+19,9		764,22	+14,7		+20,1	+ 8,5	Beau.....	N. E.
13	764,35	+14,2		764,29	+17,5		764,06	+17,9		765,13	+15,9		+18,8	+ 8,9	Nuageux.....	N. E.
14	765,70	+14,1		765,50	+17,4		765,26	+17,6		766,54	+12,4		+18,0	+10,4	Beau.....	E. N. E.
15	768,04	+14,0		768,09	+17,2		767,56	+18,3		768,65	+14,4		+18,5	+ 8,0	Nuageux.....	E.
16	768,40	+14,8		767,91	+18,7		766,65	+19,8		766,11	+13,3		+19,9	+10,7	Nuageux.....	N. N. E.
17	763,73	+14,9		762,51	+17,4		761,59	+18,5		762,05	+12,5		+19,3	+10,9	Très-nuageux.....	N. E.
18	759,10	+11,6		757,69	+13,4		757,26	+11,4		757,81	+10,7		+13,7	+ 9,6	Couvert.....	N.
19	756,05	+10,8		755,95	+13,8		755,70	+14,6		756,73	+10,6		+14,7	+ 9,3	Couvert.....	N. O.
20	757,67	+ 9,6		756,81	+13,8		756,04	+16,4		756,14	+13,9		+16,5	+ 7,4	Couvert...	N.
21	752,68	+12,4		753,02	+14,2		753,29	+16,2		754,51	+14,6		+16,4	+11,3	Couvert.....	O. N. O.
22	755,10	+13,3		755,65	+16,9		756,23	+16,5		758,50	+14,2		+17,0	+13,7	Couvert.....	N. O.
23	759,38	+14,2		759,63	+17,1		759,23	+19,0		760,10	+15,4		+19,3	+12,8	Très-nuageux.....	N. O.
24	759,84	+13,0		759,24	+16,1		757,77	+18,4		757,10	+12,0		+13,6	+12,8	Beau.....	N. E.
25	755,15	+13,0		753,70	+19,3		752,06	+20,4		750,31	+15,3		+20,8	+ 7,6	Très-nuageux.....	S.
26	752,36	+10,0		752,78	+13,3		752,70	+13,5		753,08	+ 5,9		+13,8	+ 8,7	Très-nuageux.....	O. S. O.
27	753,18	+10,0		753,30	+14,0		753 00	+ 12,8		754,07	+10,0		+15,3	+ 4,3	Très-nuageux.....	S. O.
28	753,29	+11,1		754,87	+13,4		754,40	+14,6		755,06	+11,7		+14,8	+ 5,4	Très-nuageux	O.
29	753,33	+10,4		752,15	+13,7		750,72	+14,7		749,72	+11,8		+15,2	+ 9,6	Couvert.....	S. O.
30	746,94	+12,4		746,50	+12,8		745,97	+14,8		747,35	+11,5		+14,8	+ 9,9	Pluie fine	S.
1	762,79	+15,2		762,22	- 17,2		761,87	+18,1		762,54	+14,6		+18,7	+11,7	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	763,73	+13,3		763,16	+16,5		762,49	+17,3		762,94	+13,3		+17,9	+ 9,1	... Moy. du 11 au 20	Cour. 2,921
3	754,34	+12,2		754,10	+15,1		753,54	+16,1		753,98	+12,2		+16,6	+ 9,6	... Moy. du 21 au 30	Terr. 2,305
	760,29	+13,6		759,83	+16,2		759,30	+17,2		759,82	+13,4		+17,7	+10,2	...Moyenne du mois.....	+ 13°,9

OBSERVATIONS SUR LA SURSATURATION DES DISSOLUTIONS SALINES;

PAR M. HENRI LOEWEL.

SECOND MÉMOIRE (1).

§ 33. — Dans une Note, jointe à mon premier Mémoire, j'ai décrit une expérience qui me semblait prouver que les cristaux déposés par les dissolutions sursaturées de sulfate de soude renfermées dans des vases clos, contiennent seulement 7 équivalents d'eau de cristallisation, et non 8 équivalents, comme je l'avais d'abord pensé, ainsi que M. Faraday et M. Ziz. Depuis lors, j'ai fait d'autres expériences qui confirment pleinement l'opinion que j'ai émise à ce sujet dans ma Note additionnelle; je vais les décrire.

J'ai fait à chaud, dans une fiole, une dissolution de 22 grammes de sulfate de soude cristallisé à 10HO pur, dans 10 grammes d'eau; quand elle était bouillante, j'ai bouché la fiole avec un bouchon traversé par deux petits tubes de verre recourbés, comme il est dit § 28 (premier Mémoire) et je l'ai laissée jusqu'au lendemain à une température de + 6 à + 8 degrés, à laquelle la dissolution a déposé une certaine quantité de cristaux. J'ai alors fait entrer dans la fiole, par le moyen indiqué §§ 28 et 29, de l'alcool à 36 degrés préalablement chauffé à environ 40 degrés, de façon à en remplir toute la panse de la fiole, que j'ai rebouchée immédiatement avec un bouchon ordinaire, après en avoir retiré celui aux deux tubes. Cet alcool avait un volume au moins double de celui de la dissolution à laquelle il était superposé sans s'y mêler; il en soutirait peu à peu l'eau, et la cristallisation du sel moins hydraté, que j'ai appelé *sul-*

(1) *Voyez* le premier Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIX, page 62.

fate de soude modifié, continuait à se faire. Au bout de quelques jours, la dissolution saline avait disparu totalement, et les cristaux qu'elle avait déposés se trouvaient entièrement plongés dans l'alcool, avec lequel je les ai laissés encore en contact pendant huit à dix jours, afin que l'eau mère interposée cristallisât aussi. Ils sont restés parfaitement limpides et transparents : je les ai alors sortis de la fiole, et je les ai pressés immédiatement entre des doubles de papier joseph, en les écrasant un peu pour en extraire promptement tout l'alcool dilué dont ils étaient imbibés; puis j'ai constaté la quantité d'eau de cristallisation qu'ils contenaient en les déshydratant par la chaleur.

Voici quelques-uns des résultats que j'ai obtenus en opérant sur des cristaux provenant de différentes fioles:

I. 2^{gr},403 de sel ont perdu 1,143 d'eau, soit 47,56 pour 100.

II. 2^{gr},697 de sel ont perdu 1,269 d'eau, soit 47,05 pour 100.

III. 1^{gr},473 de sel ont perdu 0,704 d'eau, soit 47,78 pour 100.

IV. 3^{gr},541 de sel ont perdu 1,699 d'eau, soit 47,98 pour 100.

V. 2^{gr},238 de sel ont perdu 1,064 d'eau, soit 47,54 pour 100.

VI. 1^{gr},906 de sel ont perdu 0,905 d'eau, soit 47,48 pour 100.

Au lieu de presser et d'écraser les cristaux pour les débarrasser de l'alcool interposé, j'en ai simplement fait égoutter une partie entre des doubles de papier joseph, que je renouvelais promptement dès qu'il s'humectait. Ces cristaux, laissés ensuite à l'air libre jusqu'au lendemain, à une température basse de + 5 à + 7 degrés au plus, étaient devenus blancs opaques, nullement effleuris et parfaitement secs à l'intérieur. Par la déshydratation, ils m'ont donné les résultats suivants :

VII. 3^{gr},016 de sel ont perdu 1,463 d'eau, soit 48,51 p. 100.

VIII. 1^{gr},691 de sel ont perdu 0,827 d'eau, soit 48,90 p. 100.

IX. 1^{gr},827 de sel ont perdu 0,899 d'eau, soit 49,20 p. 100.

X. 1^{gr},500 de sel ont perdu 0,730 d'eau, soit 48,66 pour 100.

XI. 1^{gr},775 de sel ont perdu 0,853 d'eau, soit 48,06 pour 100.

XII. 1^{gr},752 de sel ont perdu 0,852 d'eau, soit 48,63 p. 100.

XIII. 3^{gr},139 de sel ont perdu 1,541 d'eau, soit 49,09 p. 100.

Les sels de la première série d'expériences, n^{os} I à VI, ne contenaient guère plus des 47,02 pour 100 d'eau qui représentent un sel à 7 équivalents d'eau. Ceux de la deuxième série, n°s VII à XIII, en contenaient tous davantage, mais cependant moins que 8 équivalents, ou 50,36 pour 100. Ces derniers sels, en passant à l'état opaque par l'effet du contact de l'air et du papier, ont absorbé une certaine quantité d'eau de l'alcool dilué dont ils étaient imbibés, et dont ils n'ont pas été aussi promptement débarrassés que les sels de la première série. Ceci est tellement vrai, que, lorsqu'on débouche une fiole où il y a de ces cristaux parfaitement transparents, sans eau mère, l'accès de l'air dans l'intérieur de la fiole fait qu'au bout de peu de temps les cristaux deviennent blancs opaques sous l'alcool. Si on les en sort seulement alors, on trouve, en les déshydratant après les avoir séchés par la pression entre des doubles de papier joseph, qu'ils contiennent au moins 51 pour 100 d'eau.

Les résultats de ces expériences et de celles relatées dans ma Note additionnelle, ne me laissent aucun doute sur le degré d'hydratation de ce sel; il ne cristallise réellement qu'avec 7 équivalents d'eau. L'excédant d'eau qu'il contient ordinairement lorsqu'il est devenu opaque par l'effet de son contact avec l'air ou d'autres corps, provient de l'eau mère interposée et adhérente qu'il absorbe et s'assimile avec avidité pendant qu'il perd sa transparence.

Le tableau comparatif de la solubilité des sulfates de soude à 7 et à 10 équivalents d'eau de cristallisation que j'ai dressé § 15, doit, en conséquence, être rectifié comme il suit :

TEMPÉRATURE.	LA DISSOLUTION saturée de sel à 10 équivalents d'eau, contient		LA DISSOLUTION saturée de sel à 7 équivalents d'eau, renfermée dans des vases clos, contient		
	sel anhydre dissous par 100 parties d'eau. A	sel cristallisé à 10 HO, dissous par 100 parties d'eau. B	sel anhydre dissous par 100 parties d'eau. C	sel cristallisé à 7 HO, dissous par 100 parties d'eau. D	sel cristallisé à 10 HO, dissous par 100 parties d'eau E
0,00	5,02	12,11	19,62	44,84	59,23
10,00	9,3	23,91	30,49	78,90	112,73
13,00	11,2	29,6	34,27	92,94	137,48
16,00	14,3	39,61	38,73	111,38	172,6
17,00	15,6	44,1	39,99	117,01	184,01
18,00	16,8	48,41	41,63	124,59	200,00
19,00	18,1	53,41	43,35	132,97	218,34
20,00	19,5	58,74	44,73	140,01	234,4
103,17	42,65	210,67	"	"	"

II. — *Observations sur les dissolutions sursaturées de carbonate de soude.*

§ 34. — Le sulfate et le séléniate de soude ne sont pas, comme on l'a cru jusqu'à présent, les seuls sels dont les dissolutions ne cristallisent pas, mais restent pendant longtemps à l'état de sursaturation lorsque, après avoir été renfermées bouillantes dans des vases clos, elles s'y sont refroidies à l'abri du contact de l'air. Le carbonate de soude, l'alun et plusieurs autres sels jouissent de la même propriété.

Les dissolutions sursaturées de carbonate de soude présentent des phénomènes beaucoup plus complexes et plus difficiles à étudier que ceux que nous avons observés dans les dissolutions de sulfate de soude. Dans de certaines circonstances, elles restent pendant très-longtemps à l'état de sursaturation aux températures ordinaires de l'atmosphère, sans déposer de cristaux d'un sel moins hydraté que le sel

ordinaire $NaO, CO^2 + 10\,HO$, et finissent toutes par se prendre en masse de ce sel à $10\,HO$ aux basses températures de 0 à — 10 degrés. Dans d'autres circonstances, elles donnent naissance à deux sels différant par leur forme cristalline et leur solubilité, mais contenant, tous les deux, seulement 7 équivalents d'eau de cristallisation. L'un est près de quatre fois, l'autre environ deux fois plus soluble que le sel ordinaire à $10\,HO$, à la température de 10 degrés. Le premier n'a été encore signalé par aucun chimiste ; le second a déjà été décrit par M. Thompson, et se trouve mentionné dans les Traités de chimie comme contenant 8 équivalents d'eau, mais avec une indication peu précise des circonstances où il se produit.

En déterminant le degré de solubilité du sel à $10\,HO$, et des deux sels isomériques à $7\,HO$, j'ai aussi reconnu que le carbonate de soude jouit, comme le sulfate de soude, de la propriété d'être un peu plus soluble à la température de 34 à 38 degrés qu'à celle de 104 degrés, point d'ébullition de sa dissolution saturée.

L'étude que j'ai faite des propriétés des dissolutions sursaturées de carbonate de soude et des sels qui y prennent naissance, fera l'objet de ce second Mémoire que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie.

Dissolutions se refroidissant dans des capsules.

§ 35. — Lorsqu'on verse une dissolution saturée bouillante de carbonate de soude, sans excès de sel non dissous, dans une capsule de porcelaine, elle se couvre presque immédiatement d'une croûte saline mince, opaque, qui empêche de voir à quelle température la liqueur commence à cristalliser. Cette pellicule saline ne se forme plus, si on laisse la dissolution dans le ballon où on l'a préparée, jusqu'à ce que sa température soit descendue à environ 55 ou 50 degrés, et si on la verse seulement alors dans la capsule

pour l'y laisser refroidir tranquillement à l'air libre, après y avoir plongé un thermomètre.

Dans ce cas, sa température s'abaisse jusqu'à 33 degrés, sans qu'il y ait aucun indice de cristallisation.

A 32°,5 on voit apparaître à la surface de la dissolution quelques rudiments de cristaux, qui augmentent, s'étendent et forment de larges plaques, tandis que le thermomètre continue à descendre jusqu'à environ 28°,25. Alors des cristaux se forment aussi au fond de la capsule, le thermomètre remonte peu à peu jusqu'à 31°,75, où il se maintient assez longtemps, et toute la liqueur se couvre de cristaux qui s'effleurissent légèrement à leur surface en contact avec l'air.

Le thermomètre redescend ensuite très-lentement et régulièrement pendant que la cristallisation continue à se faire.

J'ai constaté que les cristaux qui se forment, lorsque le thermomètre plongé dans la dissolution marque entre 28 et 31 degrés, contiennent 10 équivalents d'eau de cristallisation, comme ceux qui se déposent aux températures inférieures.

Toutes les dissolutions se refroidissant dans des capsules, au libre contact de l'air, m'ont toujours donné les mêmes résultats, soit que la température de l'air ambiant ait été à 8, 12, 16 ou 20 degrés. Cependant il paraît qu'à des températures plus élevées, ce n'est pas toujours du sel à 10 HO qui se forme. Pendant les chaleurs de l'été (le thermomètre marquant 25 degrés dans le laboratoire), j'ai versé une dissolution saturée bouillante dans deux capsules, l'une en platine, l'autre en verre, et je les ai laissées refroidir tranquillement à l'air libre, placées l'une à côté de l'autre. Les deux dissolutions se sont recouvertes immédiatement de croûtes salines. Au bout de six heures, ces croûtes salines avaient disparu de leur surface; j'ai alors décanté l'eau mère qui n'était pas encore totalement re-

froidie. Dans la capsule de platine, il y avait une cristallisation abondante de carbonate de soude ordinaire à 10HO : dans la capsule de verre, il s'était déposé des cristaux en table contenant 7 équivalents d'eau de cristallisation, dont je parlerai plus bas sous le nom de sel à 7HO*b*.

§ 36. — Les dissolutions ne cristallisent plus, comme il est dit dans le paragraphe précédent, si elles sont soumises au refroidissement dans un espace limité, où l'air ne peut se renouveler que difficilement à leur surface. Ainsi, lorsqu'on fait dissoudre 5, 4, 3, 2 parties de carbonate de soude cristallisé à 10HO, dans seulement 1 partie d'eau, et qu'on verse la dissolution bouillante dans une capsule, par-dessus laquelle on pose immédiatement une grande cloche de verre, la dissolution se refroidit, prend la température ambiante, et reste souvent pendant très-longtemps à l'état de sursaturation sans cristalliser. Je vais citer quelques exemples.

1°. Environ $\frac{3}{4}$ de litre d'une dissolution de 5 parties de sel cristallisé dans 1 partie d'eau, versée bouillante dans une capsule de porcelaine préalablement chauffée, et placée immédiatement sous une cloche de verre de la capacité de 10 litres, y est restée pendant soixante-cinq jours, à des températures variant entre 24 et 12 degrés, sans cristalliser, et s'est alors subitement prise en masse de sel en lamelles à 10HO.

2°. Cent vingt-cinq grammes d'une même dissolution, versée bouillante dans une petite capsule de verre préalablement chauffée, et recouverte immédiatement d'une cloche de verre de 1 litre de capacité, est restée pendant cent douze jours à des températures variant entre 24 et 10 degrés, sans cristalliser, puis s'est prise subitement en masse de sel à 10HO en lamelles.

3°. Une même dissolution bouillante dont j'ai rempli un creuset d'argent, que j'ai recouvert immédiatement d'une petite cloche de verre, ayant le double de la hauteur du

creuset et un diamètre un peu plus grand, y est restée à l'état de sursaturation pendant quatre-vingt-quatre jours, à des températures variant entre 20 et 8 degrés, et s'est seulement alors prise en masse de sel à 10HO.

Dans les expériences 1° et 2°, les capsules étaient placées sur des supports en bois qui les élevaient à plus de moitié de la hauteur des cloches. Dans l'expérience 3°, le creuset était élevé presque jusqu'au haut de la petite cloche par un fromage en terre cuite sur lequel il était posé.

Dans beaucoup d'expériences, des dissolutions aussi concentrées ou plus étendues, refroidies sous des cloches, y sont restées plus ou moins de temps (souvent pendant plusieurs semaines) à l'état de sursaturation, avant de se prendre en masse cristalline.

Pendant le refroidissement des dissolutions, les cloches se ternissent à l'intérieur, et se couvrent de gouttes d'eau qui disparaissent au bout de quelques jours; on peut voir alors parfaitement à travers les cloches ce qui se passe dans les capsules qu'elles recouvrent.

Si l'on enlève doucement une de ces cloches, la dissolution, sans être agitée, se prend en masse de sel en lamelles au bout de quelques moments, par l'effet seul de son libre contact avec l'air atmosphérique.

§ 37. — Les dissolutions se comportent différemment si, au lieu de les mettre sous cloche pendant qu'elles sont encore très-chaudes, on ne les y met que lorsqu'elles sont refroidies jusqu'à un certain point. Ainsi, lorsque, après avoir préparé dans un ballon une dissolution de 600 grammes de carbonate de soude cristallisé dans 120 à 150 grammes d'eau, je l'y laissais refroidir jusqu'à ce que sa température fût tombée à 37, 36 et 35 degrés, et si je la versais seulement alors dans une capsule que je recouvrais immédiatement avec une grande cloche de 10 à 12 litres de capacité; cette dissolution donnait ordinairement, du jour au lendemain, une cristallisation en tables ou prismes apla-

tis de sel à 7HO*b*, si la température de l'air ambiant était entre 16 et 24 degrés. Quelquefois, mais presque toujours à des températures inférieures, c'était du sel à 10HO qui cristallisait.

Dissolutions se refroidissant dans des tubes scellés ou dans des fioles bouchées.

§ 38. — J'ai commencé ces expériences il y a quatre ans, en opérant d'abord dans des tubes de verre de divers calibres fermés à un bout, que je scellais à la lampe, après y avoir introduit 5, 4, 3, 2, 1 partie de carbonate de soude cristallisé et 1 partie d'eau en poids. Je plongeais ensuite ces tubes dans un bain d'eau bouillante pendant quinze à vingt minutes, en les agitant de temps en temps. Toutes ces dissolutions, où il n'y avait pas d'excès de sel non dissous, reprenaient la température ordinaire sans cristalliser, et restaient ainsi à l'état de sursaturation pendant très-longtemps, même en agitant vivement les tubes, et malgré les aspérités que leur présentaient les fragments de verre cassé que j'avais mis dans quelques-uns. Plus tard, j'ai opéré dans des fioles que je bouchais lorsque les dissolutions que j'y avais faites étaient bouillantes; j'ai obtenu les mêmes résultats. Cependant, au bout d'un temps plus ou moins long, les dissolutions finissaient par se prendre subitement en masse saline. J'avais employé des cristaux de soude du commerce, qui ne sont jamais purs : il y avait dans presque toutes les dissolutions des petits corps étrangers flottants; de plus, je n'avais pas noté les températures auxquelles elles avaient été successivement exposées, de façon que j'ignorais quelle influence l'impureté du sel et les variations de la température pouvaient avoir eues sur cette cessation subite de l'état de sursaturation des dissolutions. J'ai donc recommencé l'année dernière une série d'expériences dont je vais rendre compte.

Au commencement du mois d'avril, j'ai mis dans qua-

rante fioles neuves, parfaitement rincées, les dissolutions suivantes faites avec du carbonate de soude cristallisé à 10HO, préalablement purifié au moyen du procédé indiqué par M. Gay-Lussac (1).

A	dans	8	fioles,	une dissolut.	de 5 part.	de sel dans 1 p.	d'eau.
B		8	»		de 4 »	1	»
C		8	»		de 3 »	1	»
D		8	»		de 2 »	1	»
E		8	»		de 1 »	1	»

Chacune de ces dissolutions a été faite dans un ballon, puis filtrée très-chaude dans les huit fioles, que je plaçais ensuite sur des lampes jusqu'à ce que la liqueur fût bien bouillante; je les retirais alors de dessus le feu, et, au bout de quelques instants, je les bouchais avec de bons bouchons de liége. Il y avait dans chaque fiole de 100 à 160 grammes de dissolution, qui remplissait les trois quarts ou les quatre cinquièmes de sa capacité. Ces fioles furent rangées sur des rayons dans une chambre sans feu, les unes à côté des autres, de façon à être toujours toutes exposées à la même température.

Au bout de près de huit mois, aucune de ces dissolutions n'avait encore cristallisé. La température avait successivement monté en oscillant de 8 à 25 degrés, depuis avril jusqu'en août, et était redescendue de même, de 25 à 6 degrés, depuis le mois d'août jusqu'à la fin de novembre. Au commencement de décembre, à + 8 degrés et à + 6 degrés, les dissolutions de deux fioles de la série A se sont prises en masse de sel en lamelles à 10HO; dans le courant de décembre et de janvier, la température tombant à + 4, + 3, + 2, + 1, 0, — 1, — 2, — 3 degrés; les liqueurs d'autres fioles de toutes les séries se sont successivement prises en masse. Souvent une dissolution cristalli-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LV, page 321.

sait subitement à + 1, + 2, + 3 degrés, après avoir été exposée pendant plusieurs jours à des températures inférieures à 0 degré sans cristalliser. J'ai agité une ou deux fois par mois toutes les fioles, et dans aucune l'agitation n'a déterminé la cristallisation de la dissolution sursaturée, même aux plus basses températures.

En février, après plus de dix mois, il restait encore sept fioles, savoir :

1	de	la	série A
2		»	B
3		»	D
1		»	E

dans lesquelles les dissolutions n'avaient pas cristallisé, quoique la température fût tombée plusieurs fois jusqu'à — 4 degrés dans la chambre où elles étaient placées. Je les portai alors au dehors à un froid de — 10 degrés; au bout de une à deux heures, toutes se sont successivement prises en masse de sel à 10HO. Il n'y a pas eu congélation de la liqueur, comme on pourrait peut-être le croire; à — 10 degrés, comme à des températures moins basses, les fioles s'échauffaient très-sensiblement lorsque les dissolutions se prenaient en masse saline.

Lorsque les dissolutions étaient prises en masse, je les liquéfiais en mettant les fioles sur une lampe, et je les exposais de nouveau au froid, après les avoir bouchées quand les liqueurs étaient bouillantes. A la température de zéro et au-dessous, quelques dissolutions se prenaient en masse du jour au lendemain, d'autres résistaient; mais généralement, à cette basse température, l'état de sursaturation ne se maintient pas pendant longtemps, comme aux températures plus élevées. Au reste, on a déjà pu le voir dans cette série d'expériences (et je l'avais observé dans beaucoup d'autres), que les dissolutions ne se maintiennent pas également bien à l'état de sursaturation dans toutes les fioles. J'en ai eu où il ne s'est pas maintenu très-longtemps, même

aux températures de 10 à 15 degrés : il paraît que le verre de ces fioles ne prend pas au même degré ou ne conserve pas aussi bien cet état particulier dans lequel sa surface semble être devenue passive à l'égard des molécules salines dissoutes avec lesquelles elle est en contact.

Aucune de ces dissolutions n'a déposé des cristaux. Ainsi que je l'ai dit, elles se prenaient subitement en une masse feuilletée de sel en lames minces, entre lesquelles l'eau mère était interposée. Cette masse avait un aspect strié, et toutes les stries formées par les lamelles convergeaient toujours vers un point situé, soit au fond, soit sur les parois latérales de la fiole. Ce point marque la place où les lamelles de sel ont commencé à se former, et d'où elles se sont étendues rapidement dans toute la liqueur.

Si, à une température un peu basse, on débouche doucement une fiole préparée comme celles de la série A ou B, sans l'agiter, la dissolution se prend aussi en masse au bout de peu de temps; mais alors les lamelles convergent toutes vers un point situé à la surface de la liqueur, où la cristallisation a commencé à se faire par l'effet de son contact avec l'air extérieur qui s'est introduit dans la fiole.

Il résulte de ces expériences, que les dissolutions sursaturées de carbonate de soude renfermées dans des fioles bouchées, ne déposent pas spontanément des cristaux en abaissant convenablement leur température, comme cela a lieu avec les dissolutions sursaturées de sulfate de soude, dans les mêmes circonstances. Elles restent à l'état de sursaturation, à ce qu'il paraît, jusqu'à ce que, par suite d'un laps de temps plus ou moins long, et surtout par l'effet d'une basse température, les parois intérieures de la fiole aient recouvré cette propriété particulière de déterminer la cristallisation que le calorique leur avait fait perdre, et dont la cause nous est encore inconnue. Lorsqu'on débouche une de ces fioles et que l'air extérieur s'y introduit, c'est à la surface de la liqueur que la cristallisation commence : la

première molécule saline qui prend l'état solide se dépose sur l'air, si je puis m'exprimer ainsi, comme elle se dépose dans la fiole bouchée sur le point de ses parois qui, le premier, perd l'état passif que leur avait communiqué le calorique. Cette molécule saline, une fois déposée, attire immédiatement les autres molécules qui sursaturent la liqueur, et la cristallisation se fait si rapidement, qu'elles n'ont pas le temps de se juxtaposer pour former de gros cristaux.

§ 39. — Une dissolution bouillante de carbonate de soude, refroidie dans un vase clos, reste à l'état de sursaturation sans cristalliser, même lorsqu'on y fait passer un courant électrique capable de décomposer l'eau.

J'ai préparé une dissolution de 4 parties de cristaux à 10 HO dans 1 partie d'eau; je l'ai versée bouillante dans un tube de verre recourbé en U, que j'ai ensuite bouché avec des bouchons traversés par des fils de platine, comme il est dit § 18 (premier Mémoire). Le lendemain, à une température de 12 degrés, j'ai mis les fils de platine en communication avec les deux pôles d'une pile de Bunsen, composée de deux éléments. Il y eut un vif dégagement de petites bulles de gaz tout le long de la partie des fils de platine immergée dans la dissolution. Celle-ci ne cristallisa pas, mais resta à l'état de sursaturation, quoique j'eusse laissé la décomposition de l'eau s'opérer pendant un quart d'heure, en interrompant, rétablissant, renversant plusieurs fois le courant.

§ 40. — L'état de sursaturation des dissolutions de carbonate de soude se maintient aussi pendant très-longtemps aux températures ordinaires de l'atmosphère, lorsque, sans boucher les fioles dans lesquelles elles se refroidissent, on place simplement une petite capsule sur leur goulot, comme il est dit § 24 (premier Mémoire).

Il se maintient même lorsqu'on laisse refroidir la dissolution bouillante dans une fiole non bouchée, mais placée

sous une cloche de verre. J'ai eu de ces fioles contenant de 150 à 200 grammes de dissolution bouillante, que j'ai laissées refroidir sous des cloches de 10 à 12 litres, et dans lesquelles l'état de sursaturation s'est conservé pendant plusieurs mois à des températures variant entre 8 et 20 degrés.

J'ai aussi conservé pendant longtemps de ces dissolutions à l'état de sursaturation, dans des tubes de verre de 6 à 10 millimètres de diamètre, ouverts à leur bout supérieur, et préparés comme il est dit § 25 (premier Mémoire).

§ 41. — Lorsqu'une dissolution sursaturée de carbonate de soude se prend subitement en masse de sel ordinaire à 10HO en lamelles, soit dans une fiole bouchée, comme il est dit § 38, ou bien, lorsqu'en débouchant la fiole, on laisse tomber sur la surface de la dissolution une très-petite parcelle d'un cristal de carbonate de soude, ou bien encore par l'effet de son contact avec l'air atmosphérique, les molécules salines, en cristallisant, dégagent une grande quantité de calorique.

J'ai laissé refroidir dans un ballon bouché environ 1 litre de dissolution saturée bouillante de carbonate de soude. Au bout de vingt-quatre heures, la température étant à 11 degrés, j'ai débouché le ballon et j'y ai plongé un thermomètre. La dissolution s'est prise en masse de sel en lamelles; le thermomètre est monté subitement de 11 à 30 degrés, s'est maintenu pendant une heure entre 30 degrés et 30°,5, puis il a commencé à baisser très-lentement; au bout de deux heures, il n'était encore descendu qu'à 28°,5.

Dissolutions saturées bouillantes de carbonate, avec un excès de sel non dissous, se refroidissant dans des fioles bouchées.

§ 42. — Nous venons de voir que les dissolutions concentrées, et même celles saturées de carbonate de soude renfermées bouillantes dans des fioles bouchées, ne dépo-

sent pas de cristaux en se refroidissant, mais restent généralement pendant très-longtemps à l'état de sursaturation aux températures ordinaires de l'atmosphère. Il n'en est plus de même quand la dissolution, saturée de sel à son point d'ébullition, se trouve en contact, après son refroidissement, avec un excès de sel non dissous.

En versant dans des fioles une dissolution saturée bouillante de carbonate de soude, et l'y faisant encore bouillir pendant quinze à vingt-cinq minutes, il se dépose, par suite de l'évaporation de l'eau, un sel peu hydraté, en petits cristaux prismatiques grenus, qui s'agglutinent et forment une croûte saline au fond des fioles. En ôtant celles-ci du feu, lorsqu'il s'est déposé une certaine quantité de ce sel, et les bouchant au bout de quelques instants, voici ce qui se passe après leur refroidissement.

En été, lorsque la température se maintient entre 18 et 25 degrés, ces dissolutions peuvent rester longtemps, même pendant plusieurs semaines, à l'état de sursaturation sur ce dépôt de sel sans cristalliser.

En hiver, aux températures inférieures à + 8 degrés, les dissolutions se prennent, du jour au lendemain, en masse feuilletée de sel en lamelles de 7 HO; rarement ce sel en lamelles est à 10 HO.

Mais lorsque la température ambiante se maintient entre 10 et 16 degrés, les dissolutions déposent ordinairement sur la croûte saline précipitée par l'ébullition, dans quelques fioles déjà du jour au lendemain, dans d'autres seulement au bout de plusieurs jours, une masse cristalline, limpide, transparente, formée de cristaux agglomérés qui m'ont paru être des rhomboèdres.

Ces cristaux se redissolvent totalement, par l'agitation, dans leur eau mère, à une température de 21 à 22 degrés, et se forment de nouveau lorsque la température retombe à 19 degrés ou au-dessous.

La quantité de ce sel, qui n'est jamais très-considérable

(vu sa grande solubilité), augmente sensiblement à mesure que la température baisse ; mais aux températures inférieures, dans quelques fioles déjà vers 10 degrés, dans la plupart seulement, à 8, 7, 6, 5, 4 degrés, cette masse saline perd subitement sa température, et son eau mère dépose en même temps, sans que la température baisse davantage, une nouvelle cristallisation abondante de sel en tables carrées minces.

D'après les expériences que je rapporterai plus bas, ce second sel en tables, ainsi que le premier qui a perdu sa transparence, contiennent tous les deux 7 équivalents d'eau de cristallisation. Pour les distinguer, j'appellerai le premier, qui est en rhomboèdres, *sel* à 7 HO *a* ; et le second, qui est en tables, *sel* à 7 HO *b*.

Ce sel *b* en tables, cristallisé sur le sel *a*, comme je viens de le dire, se redissout aussi dans son eau mère si la température s'élève, et il se dépose de nouveau quand elle baisse. Si l'on plonge et agite la fiole (sans la déboucher) dans un bain d'eau chauffée à une température de 25 ou de 30 degrés, non-seulement les tables minces de sel *b* se redissolvent, mais encore une partie du sel *a*. En laissant ensuite refroidir la dissolution, elle dépose lentement une cristallisation de sel *b* en tables plus épaisses ou prismes aplatis. Je signalerai ici particulièrement un phénomène très-curieux qui se produit dans ces fioles. J'ai dit que le sel *a* est très-soluble : à 21 ou 22 degrés il se redissout totalement par l'agitation dans la liqueur où il a pris naissance ; mais dès qu'il a perdu sa transparence, et que son eau mère a déposé sur lui du sel en tables *b*, il ne peut plus s'y redissoudre totalement, même à 30 degrés. Sa constitution moléculaire et ses propriétés chimiques sont modifiées ; il a passé à l'état de sel *b*, et a pris le même degré de solubilité que possède ce dernier. La liqueur, saturée par redissolution des deux sels à 25 ou à 30 degrés, a absolument la

même richesse que si elle n'avait dissous que des cristaux de sel *b* aux mêmes températures.

En continuant à laisser exposées au froid les fioles dans lesquelles il s'est fait une cristallisation de sel *b* en tables sur le sel *a*; au bout de plus ou moins de temps, les tables de sel *b* perdent aussi leur transparence, et leur eau mère se prend en masse de sel en lamelles à 10 HO. Dans cette seconde évolution, le sel *b* perd aussi une partie de sa solubilité, et alors toute la masse saline contenue dans la fiole prend la constitution moléculaire du sel à 10 HO, et ne se dissout pas en plus grande quantité dans l'eau que lui-même.

§ 43. — Les phénomènes se produisent généralement comme je viens de les décrire; cependant, en opérant depuis trois ans sur des centaines de fioles, j'ai observé des particularités que je crois devoir mentionner.

Même en n'agitant pas les fioles (et il ne faut pas le faire pour obtenir du sel *a*), les dissolutions redissolvent toujours après leur refroidissement une certaine quantité du sel précipité par l'ébullition, et il se forme une couche de liqueur plus dense dans la partie inférieure. Si on n'a laissé bouillir la dissolution saturée que pendant huit à douze minutes, de façon qu'il n'y ait qu'une petite quantité de sel grenu déposé, celui-ci se redissout totalement après le refroidissement, et la dissolution se comporte alors dans la fiole, restée bouchée, comme le ferait, dans les mêmes circonstances, une dissolution sans excès de sel non dissous (c'est-à-dire comme celles du § 38).

Dans les fioles où tout le sel déposé pendant l'ébullition ne s'est pas redissous, mais où il n'en reste qu'une petite quantité, les dissolutions demeurent aussi quelquefois très-longtemps sans cristalliser.

Dans les fioles où la quantité de sel déposé pendant l'ébullition est assez considérable, il arrive quelquefois que les

dissolutions restent en contact avec lui pendant huit à quinze jours et plus avant de cristalliser du sel *a*, et cela aux températures entre 10 et 16 degrés, qui sont les plus favorables pour cette cristallisation. Il y a même des fioles où elle n'a pas lieu du tout : les dissolutions se prennent, au bout de plus ou moins de temps, en masse feuilletée de sel à 7HO *b*.

J'ai dit que les températures les plus favorables pour obtenir du sel *a* étaient celles entre 10 et 16 degrés; cependant j'ai eu des fioles où cette cristallisation s'est faite à la température de 18 à 19 degrés : dans d'autres fioles, elle a eu lieu aux basses températures de 8 degrés, même de 7 et de 6 degrés, sans formation immédiate de sel en tables *b*. Dans ces derniers cas, la quantité de sel *a* qui cristallisait était assez considérable, tandis que dans les premiers elle était très-minime, puisque, à 20 degrés, il peut se redissoudre presque totalement par l'agitation.

Le changement qui s'opère dans la constitution moléculaire du sel *a*, lorsqu'en perdant sa transparence il détermine la cristallisation du sel en tables *b*, n'a pas non plus toujours lieu aux mêmes températures. Parmi un assez grand nombre de fioles dans lesquelles du sel *a* avait cristallisé à 10 et 12 degrés au commencement de mai, ce phénomène s'est produit dans l'une d'elles au bout de deux mois à la température de 23 degrés; tandis que dans les autres fioles cela n'a eu lieu que deux, trois, quatre mois après, dans quelques-unes à 14, 12, 10 degrés, mais dans la plupart seulement 8, 7, 6, 5, 4 degrés. Il arrive aussi quelquefois que, dans une fiole où il y a une cristallisation de sel *a*, l'eau mère ne cristallise pas de sel *b* en tables, mais se prend en masse de sel à 10 HO en lamelles : dans ce cas, le sel *a* devient blanc, opaque, au lieu de perdre simplement sa transparence.

Aux températures de 20 à 25 degrés en été, la partie supérieure du sel *a* se redissout dans son eau mère, et à sa

surface nivelée se forme une couche de liqueur plus dense, saturée, qui empêche la partie inférieure de se redissoudre, si l'on n'agite pas les fioles.

§ 44. — Nous avons vu que les dissolutions les plus chargées ne déposent pas de cristaux dans ces fioles bouchées, si elles ne sont pas en contact avec un excès de sel. Ce sel, formé à la chaleur de l'ébullition, contient 1 équivalent d'eau, d'après les expériences dont je parlerai plus bas; et il paraît que, tant qu'il reste à l'état de sel monohydraté, il n'exerce pas d'action sur les molécules salines dissoutes.

Ce n'est probablement que lorsqu'il tend à s'hydrater davantage que se font, dans son état moléculaire, les diverses évolutions ou modifications qui déterminent la cristallisation, soit du sel *a*, soit du sel *b*, soit du sel à 10HO; dans tous les cas, c'est toujours de la croûte saline du fond que part l'impulsion. L'état de la température a une grande influence sur la production de ces phénomènes, et il y a tout lieu de croire que les parois des fioles n'y jouent pas simplement un rôle passif.

§ 45. — J'ai aussi obtenu le sel *a* en liquéfiant dans des fioles du carbonate de soude cristallisé dans son eau de cristallisation, en bouchant les fioles, après les avoir ôtées de dessus la lampe lorsque les dissolutions étaient bouillantes. Dans cette liquéfaction, tout le sel ne se dissout pas; il reste un dépôt assez considérable de sel monohydraté pulvérulent, cristallin, dont une petite partie se redissout après le refroidissement de la liqueur. Quand la température est à 18, 25 degrés, ces dissolutions restent souvent pendant longtemps sans cristalliser.

Aux températures de 12 à 16 degrés, il y en a qui cristallisent du sel *a* sur le dépôt; mais assez souvent, et surtout à des températures plus basses, elles se prennent en masse de sel en lames à 7HO*b*, et même quelquefois en masse de sel à 10HO.

En liquéfiant de nouveau lorsque les dissolutions se sont

prises en masse, et répétant cela plusieurs fois, j'ai eu beaucoup de fioles où il s'est formé des cristaux de sel *a* sur les dépôts. Dans d'autres, les dissolutions sont restées pendant longtemps sans cristalliser; lorsque j'agitais les fioles pour mêler le dépôt pulvérulent cristallin à la liqueur, celle-ci se prenait assez souvent en masse.

§ 46. — Si l'on débouche une fiole dans laquelle il y a une cristallisation de sel *a*, l'eau mère se prend au bout de très-peu de temps en masse de sel en lamelles à 10 HO, par l'effet de son contact avec l'air atmosphérique ; et le sel *a* devient blanc opaque. Si en débouchant la fiole on verse promptement l'eau mère dans une capsule, elle s'y prend presque immédiatement en magma de sel en lamelles à 10 HO : on peut laisser égoutter pendant quelques minutes le sel *a* dans la fiole renversée, il reste transparent ; mais il devient blanc opaque, en s'échauffant un peu, dès qu'on le rince avec de l'eau froide ou qu'on le touche avec une baguette de verre ou de métal pour le détacher du fond, et même en très-peu de temps par son simple contact avec l'air atmosphérique. Tous ces phénomènes sont absolument les mêmes que ceux que présente le sulfate de soude à 7 HO dans les mêmes circonstances.

En débouchant une fiole contenant des cristaux de sel *b*, si l'on verse l'eau mère dans une capsule, elle dépose aussi rapidement une cristallisation abondante de sel en lamelles à 10 HO. Par l'effet du contact de l'air ou des autres corps, le sel *b*, sans devenir blanc opaque comme le sel *a*, perd de sa transparence, devient opalin et s'échauffe légèrement.

Sel $NaO,\ CO^2 + 7\,HO$ *b*.

§ 47. — M. Thompson a déjà fait connaître ce sel, auquel il attribue 8 équivalents d'eau de cristallisation. Il n'en est fait mention que très-vaguement dans les Traités de chimie, ainsi qu'on pourra en juger par les citations suivantes :

M. Gmelin (*Handbuche der chimie*), en rapportant l'analyse de ce sel faite par M. Thompson, se borne à dire : « Le sel à 8 équivalents d'eau cristallise en laissant refroi- » dir le sel à 10 équivalents d'eau, liquéfié par la chaleur, ou » d'une dissolution de ce sel dans l'eau saturée à chaud : à » ce qu'il paraît, à une température supérieure à celle où » cristallise le sel à 10 équivalents d'eau. »

Traité de Chimie de M. Berzelius. « En fondant du » carbonate de soude à 10 équivalents d'eau dans son eau » de cristallisation, décantant la masse fondue, on trouve » qu'une partie du sel n'a pas subi de fusion et a cédé son » eau à l'autre ; cette dernière donne par l'évaporation des » cristaux d'un sel qui contient un cinquième de moins » d'eau de cristallisation, et qui ne s'effleurit point à l'air. »

Cours de Chimie de MM. Pelouze et Fremy. « Si, au » lieu de faire cristalliser le carbonate de soude à 34 de- » grés, on refroidit la liqueur jusqu'à 16 ou 18 degrés, » avant qu'elle commence à cristalliser, on obtient des » cristaux transparents rectangulaires qui contiennent » 8 équivalents d'eau. »

Comme on le voit, les chimistes se sont jusqu'à présent peu occupés de ce sel, et l'on n'a que des notions vagues sur les circonstances où il se forme. Je vais citer celles où je l'ai obtenu dans mes recherches.

N° I. — Dans les fioles bouchées, il cristallise sur le sel *a*, comme il est dit § 42 et suivants ; et cela à toutes les températures entre 0 et 23 degrés, mais surtout entre 0 et 10 degrés.

N° II. — Il cristallise souvent d'une dissolution de 4 à 5 parties de sel à 10 HO dans 1 partie d'eau faite à chaud, en ne la versant dans une capsule que lorsqu'elle est refroidie à environ 35 degrés, et recouvrant immédiatement le tout d'une grande cloche de verre ; la température ambiante étant entre 16 et 24 degrés (§ 37).

N° III. — Il peut même se produire, en laissant refroidir

tranquillement une dissolution saturée bouillante, dans une capsule à l'air libre, lorsque la température est à 25 degrés ou au-dessus (§ 35).

N° IV. — Lorsqu'on liquéfie à la chaleur de l'ébullition des cristaux à 10 HO dans leur eau de cristallisation, et qu'on laisse refroidir la liqueur sur son dépôt pulvérulent cristallin dans la fiole bouchée, elle reprend la température ambiante sans cristalliser; mais si cette température est inférieure à 10 degrés, elle se prend au bout de peu de temps en masse de sel en lames à 7 HO *b* (§ 45).

N° V. — En remplissant une fiole de cristaux à 10 HO, la bouchant, puis la plongeant et l'agitant dans un bain d'eau chauffée seulement à 40 ou 45 degrés, jusqu'à ce que le sel soit parfaitement liquéfié et qu'il ne reste au fond qu'une certaine quantité de sel cristallin pulvérulent qui ne peut se dissoudre totalement; en laissant ensuite refroidir cette dissolution dans la fiole bouchée, elle dépose ordinairement du sel *b* en beaux cristaux, en reprenant la température ordinaire.

N° VI. — En déshydratant complétement des cristaux à 10 HO à une chaleur de 150 à 200 degrés, mettant de ce sel anhydre pulvérisé dans des fioles avec le double de son poids d'eau, chauffant jusqu'à l'ébullition, et bouchant ensuite les fioles, il reste un petit dépôt de sel non dissous sur lequel ces dissolutions, après leur refroidissement, m'ont généralement donné de belles cristallisations de sel *b*, et cela à toutes les températures entre 0 et 20 degrés.

N° VII. — En mettant dans des fioles 4, 5, 6 parties de cristaux à 10 HO avec 1 partie d'eau en poids, bouchant les fioles, les plongeant et les agitant dans un bain d'eau maintenue à une température de 36 à 38 degrés au plus, et ne les en retirant que quelque temps après que tout le sel s'est dissous; lorsque la température de l'atmosphère était entre 16 et 24 degrés, dans beaucoup de fioles, ces dissolutions ont déposé de beaux cristaux de sel *b* après

leur refroidissement. Dans d'autres elles ont cristallisé du sel à 10 HO, ou bien sont restées longtemps à l'état de sursaturation sans cristalliser ni l'un ni l'autre sel.

N° VIII. — En préparant des dissolutions de 4 à 5 parties de cristaux à 10 HO dans 1 partie d'eau, les chauffant jusqu'à l'ébullition et les laissant ensuite refroidir tranquillement dans les fioles non bouchées; lorsque la température de l'air ambiant se maintient entre 18 et 25 degrés, ces dissolutions déposent dans beaucoup de fioles, au bout de douze, vingt-quatre à trente-six heures, de belles cristallisations de sel *b*. Dans quelques fioles, c'est du sel à 10 HO qui cristallise. Souvent aussi, au lieu de déposer des cristaux, ces dissolutions se prennent subitement en masse de sel en lamelles à 7 HO. Dans ce cas, la fiole s'échauffe moins que lorsque la même dissolution se prend en masse de lamelles à 10 HO dans les mêmes circonstances : la masse saline est moins compacte, il reste plus d'eau mère interposée entre les lamelles de sel. Avec un peu d'habitude, on distingue facilement à la vue si c'est l'un ou l'autre de ces sels qui s'est formé; au reste, s'il y a doute, il suffit de laisser tomber un petit fragment d'un cristal à 10 HO sur la masse : si elle est en sel à 7 HO, les lamelles blanchissent immédiatement à l'entour du sel ajouté, elles deviennent opaques, et cette opacité se propage rapidement dans toute la masse qui s'échauffe légèrement. C'est l'eau mère interposée entre les lamelles, cristallisant subitement du sel à 10 HO, qui produit cet effet.

Lorsque ces dissolutions ont déposé des cristaux ou se sont prises en lamelles de sel à 7 HO, il faut boucher les fioles; sans cela, si l'air continuait à avoir accès dans leur intérieur, il déterminerait, au bout de plus ou moins de temps, la cristallisation du sel à 10 HO, même aux températures de 20 degrés et au-dessus.

En bouchant une fiole où il s'est formé du sel en lamelles à 7 HO, et l'exposant à une douce chaleur, soit en la plon-

geant dans de l'eau chauffée à environ 36 degrés, soit en la plaçant au-dessus d'une petite lampe à esprit-de-vin, et l'agitant jusqu'à ce qu'une partie des lamelles se soient redissoutes dans leur eau mère, et qu'il n'en reste plus qu'une certaine quantité au fond de la fiole ; la liqueur, en reprenant la température ordinaire, cristallise du sel *b* en beaux cristaux.

N° IX. — En février dernier, j'ai préparé dans un assez grand nombre de fioles, des dissolutions de 2, 3, 4, 5 parties de cristaux à 10 HO dans 1 partie d'eau, dans quelques-unes, des dissolutions tout à fait saturées au point d'ébullition; lorsque les liqueurs étaient bouillantes, je les ai laissées refroidir dans les fioles recouvertes simplement d'une petite capsule (§ 40). Le lendemain, à une température de 0 à + 4 degrés au plus, j'ôtais les capsules pendant une heure; dans cet intervalle, quelques dissolutions se prenaient en masse de sel en lamelles à 10 HO, puis je replaçais doucement les capsules sur les fioles où les liqueurs n'avaient pas cristallisé. Si jusqu'au lendemain matin il ne s'y était rien produit, j'ôtais de nouveau les capsules pendant quinze, trente ou quarante-cinq minutes. Quelques dissolutions se prenaient encore en masse pendant que les fioles étaient découvertes; mais dans quelques fioles qui avaient ainsi été découvertes une, deux ou trois fois, puis recouvertes de leurs capsules, il s'est formé lentement, à la température de 0 à + 3 degrés, de belles cristallisations de sel *b* en gros cristaux, comme ceux que j'avais obtenus en été (n° VIII), en laissant refroidir les mêmes dissolutions bouillantes, dans des fioles non bouchées, ni couvertes, à une température de 18 à 24 degrés. Les dissolutions se sont prises en masse dans le plus grand nombre des fioles, soit pendant qu'elles étaient découvertes, soit après avoir été recouvertes de leurs capsules, parce que sans doute une trop grande quantité d'air atmosphérique s'y était introduite. Si l'on pouvait interrompre ce renouvellement de

l'air dans l'intérieur des fioles, au moment ou au point convenable pour chaque fiole, en la recouvrant de sa capsule, il y en aurait probablement un grand nombre dans lesquelles les dissolutions déposeraient des cristaux à 7 HO même à ces basses températures. Il y a des fioles dont j'ai pu ôter les capsules pendant une demi-heure à une heure quatre à cinq jours de suite, sans que les dissolutions cristallisassent ou se prissent en masse, tandis que dans d'autres fioles ce dernier effet se produisait déjà pendant la première demi-heure où les capsules étaient ôtées.

J'ai non-seulement obtenu par ce moyen des cristaux de sel *b*; mais dans trois ou quatre fioles, contenant des dissolutions tout à fait saturées, il s'est formé, entre 0 et + 3 degrés, de belles cristallisations de sel *a* en gros mamelons cannelés, limpides. L'état moléculaire de ces cristaux *a* était très-instable; lorsque j'agitais seulement un peu la fiole où ils s'étaient formés, sans en ôter de nouveau la capsule, ils devenaient subitement opaques, et déterminaient instantanément la cristallisation de leur eau mère en masse de sel en lamelles à 10 HO.

N° X. — En mettant dans une fiole 40 grammes de cristaux à 10 HO avec 8 à 10 grammes d'eau, chauffant et agitant pour dissoudre le sel, puis poussant la chaleur jusqu'à l'ébullition, bouchant ensuite la fiole avec un bouchon traversé par deux petits tubes recourbés (§ 28, premier Mémoire) et la laissant refroidir à la température de 10 à 15 degrés; faisant alors entrer dans la fiole (par aspiration, §§ 28 et 29) de l'alcool à 36 degrés chauffé à environ 40 degrés, en volume double de celui de la dissolution, et bouchant immédiatement avec un bouchon ordinaire, l'alcool se superpose à la dissolution, et en soutire peu à peu l'eau. Dans plusieurs fioles préparées ainsi, et dans d'autres où j'avais versé de l'alcool froid sur la dissolution presque bouillante, puis bouché les fioles, il s'est formé à la surface de la dissolution, au contact de l'alcool, des tables

rectangulaires de sel *b*, et la dissolution a fini par se réduire totalement en beaux cristaux transparents de ce sel.

Dans d'autres fioles, cette cristallisation n'a pas eu lieu, et, chose curieuse, on peut agiter vivement la fiole pour mêler l'alcool et la dissolution; ils se séparent aussitôt comme le feraient l'eau et l'huile (l'eau ne précipite pas le sel), mais au bout de quelques jours la dissolution, réduite à un moindre volume, se prend subitement en masse de sel en lamelles à 7 HO.

§ 48. — Ainsi qu'on le voit, j'ai obtenu le sel à 7 HO *b* dans des circonstances très-différentes, tantôt en lamelles minces, tantôt en tables, tantôt en prismes plus ou moins aplatis. J'ai reconnu l'identité de ces sels sous diverses formes (appartenant sans aucun doute au même système cristallin), non-seulement en vérifiant l'état d'hydratation des cristaux, mais encore en déterminant, toutes les fois que cela m'était possible, leur degré de solubilité, c'est-à-dire en constatant que leurs dissolutions, saturées à la même température, contenaient toutes les mêmes quantités de sel.

§ 49. — Si je ne me trompe pas, l'opinion généralement admise par les chimistes est que les dissolutions de carbonate de soude, refroidies jusqu'à un certain point au-dessous de 34 degrés, cristallisent du sel à 8 HO, tandis qu'à des températures inférieures, c'est du sel à 10 HO qu'elles déposent. Les faits que j'ai observés sont loin de confirmer cette opinion : nous avons vu que des cristaux à 10 HO peuvent se former dans une liqueur dont la température est à 30 degrés; tandis que des sels à 7 HO *a* et *b* peuvent se déposer dans des dissolutions dont la température est à environ 0 degré. Les sels à 7 HO ne prennent naissance que dans des dissolutions sursaturées, c'est-à-dire dans des dissolutions qui pourraient déposer du sel à 10 HO sans que leur température baissât; et lorsque ces dissolutions cristallisent, l'état d'hydratation des cristaux ne dépend pas uniquement du plus ou moins d'élévation

de la température à laquelle ils se forment, il dépend principalement d'une certaine action qu'exercent, sur les dissolutions sursaturées, les corps avec lesquels elles sont en contact, et qui y déterminent la cristallisation. La même dissolution pourra déposer l'un ou l'autre des trois sels, selon l'influence qu'exerceront sur elle les corps qui déterminent la cristallisation. Je vais rapporter quelques expériences qui confirment ce que j'avance, et qui font connaître les variations de température qui ont lieu dans les liqueurs pendant que ces cristallisations se font.

J'ai dit, § 47, n° VI, qu'une dissolution bouillante, faite avec 50 parties de carbonate de soude déshydraté à 200 degrés et 100 parties d'eau, donnait, par le refroidissement dans des fioles bouchées, de belles cristallisations de sel *b* sur le léger dépôt de sel non dissous. Cependant, lorsque j'employais de ce sel anhydre qui avait été exposé pendant quelques semaines à l'air, et qui en avait absorbé une plus ou moins grande quantité d'eau (dans ce cas, je prenais de 70 à 75 parties de sel contre 100 parties d'eau), les dissolutions cristallisaient quelquefois du sel *a* au lieu de sel *b*.

Expérience n° I. — J'ai mis dans une fiole 75 grammes de ce sel anhydre (qui avait été exposé à l'air pendant assez longtemps) avec 100 grammes d'eau; je chauffai, et quand la dissolution fut bouillante avec un excès de sel non dissous, je bouchai la fiole avec un bouchon traversé par un thermomètre dont la boule plongeait au fond de la liqueur, puis je l'ai laissée refroidir tranquillement, la température de l'air ambiant étant à + 4 degrés.

Lorsque le thermomètre était descendu à 15 degrés, j'ai vu surgir de petites aiguilles à la surface du dépôt. Le thermomètre a toujours continué à descendre assez régulièrement pendant que ces petites aiguilles s'allongeaient très-lentement, et prenaient la forme de losanges ou de fers à lance.

Au bout de	0.30	la température était tombée à	12,5
»	1. 0	»	11,0
»	1.30	»	9,5
»	2.30	»	7,5
»	3.30	»	7,0
»	4. 0	»	6,5
»	6. 0	»	5,25
»	8. 0	»	4,25

qui était alors la température de l'air ambiant.

La quantité de sel qui avait cristallisé n'était pas très-abondante, et je reconnaissais à la forme des cristaux que c'était du sel à 7 HO *a*; d'ailleurs le lendemain je l'ai constaté, en déterminant la richesse de son eau mère.

Expérience n° II. — J'ai mis dans la même fiole, vidée et rincée, 50 grammes de carbonate de soude complétement déshydraté à 200 degrés et pulvérisé, et 100 grammes d'eau. J'ai chauffé jusqu'à pleine ébullition, puis j'ai bouché la fiole avec le même bouchon traversé par le thermomètre, et je l'ai laissé refroidir tranquillement, la température ambiante étant à 4°,5.

La température de la liqueur est tombée peu à peu jusqu'à 20°,5 : alors de petites aiguilles ont commencé à se former à la surface du dépôt; ces aiguilles se sont allongées et étendues beaucoup plus rapidement que dans l'expérience précédente, et ont pris la forme de lames ou tables minces, et le thermomètre a recommencé à monter.

Au bout de	5	minutes il marquait	21°,5
»	10	»	22,0
»	15	»	22,25
»	20	»	22,5
»	25	»	22,5
»	30	»	22,0
»	35	»	21,5

Pendant ce temps la cristallisation était devenue abondante,

et a ensuite continué à se faire pendant que le thermomètre baissait lentement et régulièrement jusqu'à parfait refroidissement.

Le lendemain, j'ai constaté que les cristaux qui s'étaient formés étaient bien du sel à 7 HO *b*.

Expérience n° III. — J'ai préparé dans la même fiole une même dissolution de 50 grammes de sel anhydre avec 10 grammes d'eau, et lorsqu'elle était bouillante je l'ai laissée refroidir dans la fiole bouchée, avec le thermomètre plongeant dans la liqueur.

Quand sa température fut tombée à 30 degrés, j'ai jeté dans la liqueur un cristal de sel à 10 HO gros comme un pois, et j'ai rebouché immédiatement la fiole. Au bout de quelques instants, il y a eu commencement de cristallisation, non-seulement sur le cristal ajouté, mais simultanément sur toute la surface du petit dépôt de sel non dissous, et même, en quelques places, sur les parois latérales de la fiole.

Au bout de	0.10 (h m)	le thermomètre marquait	30,25 (°)
»	0.20	»	30,25
»	0.35	»	30,00
»	0.50	»	29,75
»	1.10	»	29,5
»	1.25	»	28,5
»	2.25	»	24,5

Pendant ce temps la cristallisation était devenue très-abondante et a continué à se faire, tandis que le thermomètre baissait lentement et régulièrement jusqu'à complet refroidissement.

Le lendemain, j'ai ôté le peu d'eau mère; j'ai cassé la fiole, et, après avoir laissé égoutter la masse de cristaux, j'ai constaté que tous (tant ceux qui se sont formés en contact avec le dépôt de sel non dissous, que ceux des parois latérales de la fiole) contenaient 10 équivalents d'eau.

Ainsi, dans l'expérience n° I, le sel *a*, à 7 HO, a com-

mencé à cristalliser lorsque la dissolution était refroidie à 15 degrés, et sa formation marchait si lentement et produisait un si faible dégagement de calorique, que la liqueur a continué à se refroidir graduellement, sans point d'arrêt, jusqu'à ce que sa température fût tombée à 4°, 25, qui était celle de l'air ambiant.

Dans l'expérience n° II, le sel *b*, à 7 HO, a commencé à se former lorsque la dissolution fut refroidie à 20°,5; sa cristallisation a élevé de nouveau la température à 22°,5, et elle s'est maintenue pendant plus d'une demi-heure entre 22°,5 et 20°,5 avant de continuer à se refroidir peu à peu jusqu'à 4°,5, température de l'air ambiant.

Dans l'expérience n° III, le sel à 10 HO a commencé à se former à la température de 30 degrés, et comme ce sel dégage une grande quantité de calorique en cristallisant, la température de la dissolution est restée stationnaire à 30 degrés pendant environ une heure avant de continuer à se refroidir lentement jusqu'à 5 degrés, température de l'air ambiant.

Comme le sel à 7 HO *a*, celui à 7 HO *b* et celui à 10 HO ont des solubilités très-différentes, j'ai cherché à déterminer avec soin le degré de solubilité de chacun aux diverses températures, par les opérations dont je vais rendre compte.

Solubilité du sel $NaO, CO^2 + 7\,HO\,a$, *à la température de* 0 *degré.*

§ 50. — J'ai eu des difficultés à déterminer la solubilité de ce sel à la température de 0 degré. Ainsi que je l'ai déjà dit, lorsque la température tombait à + 6 ou + 4 degrés dans presque toutes les fioles (§ 42), il perdait sa transparence, et son eau mère déposait en même temps des tables de sel à 7 HO *b*, ou se prenait quelquefois en masse de sel à 10 HO. Dans le petit nombre de fioles où ce changement dans l'état moléculaire du sel *a* ne s'était pas opéré, il se produisait en peu de temps, lorsque je plongeais ces fioles

dans un bain réfrigérant de glace fondante. Après beaucoup d'essais infructueux, j'étais porté à croire que la constitution moléculaire de ce sel ne pouvait pas se maintenir à une température aussi basse que o degré; mais il n'en est point ainsi.

L'année dernière, j'ai eu une série de fioles dans lesquelles j'avais fait bouillir, seulement pendant dix à douze minutes, les dissolutions saturées; il n'y avait dans chacune que peu de sel déposé par l'effet de l'ébullition. Dans quelques-unes, tout ce sel s'est redissous après le refroidissement des liqueurs, et celles-ci n'ont plus cristallisé. Dans d'autres de ces fioles, le sel déposé pendant l'ébullition ne s'est pas redissous totalement, et il y a eu cristallisation de sel *a* à la température de 12 à 14 degrés. Pendant l'été, à des températures variant entre 22 et 25 degrés, en agitant les fioles, non-seulement le sel *a* s'est redissous, mais même la petite quantité de sel précipité par l'ébullition sur lequel il s'était formé. En automne, il s'est déposé de nouveau, dans deux de ces fioles, des cristallisations de sel *a*, quoiqu'il n'y restât plus de sel précipité par l'ébullition, ainsi que je viens de le dire. Dans ces deux fioles, où, par exception, ce fait s'est produit, il n'y a pas eu cristallisation de sel *b*, même à la température de o degré, probablement parce qu'il n'y avait pas de sel monohydraté dans les fioles, et que c'est, à ce qu'il paraît, ce sel qui, en s'hydratant, détermine par son contact la modification qu'éprouve le sel *a* dans sa constitution moléculaire aux basses températures.

Après avoir plongé à + 6 degrés une de ces fioles pendant deux heures seulement dans la glace fondante, je l'ai débouchée; j'ai pesé lestement une certaine quantité d'eau mère du sel *a*, je l'ai évaporée à siccité, et j'ai déshydraté complétement le résidu à 200 degrés. Voici le résultat que j'ai obtenu :

8gr,685 d'eau mère m'ont donné 2,158 de résidu.

D'où :

gr		
2,158	de sel anhydre.....	33,06 parties.
6,527	d'eau.....	100,00 »
8,685		

L'autre fiole resta exposée au froid. Après l'avoir laissée pendant plus de huit jours à une température variant entre — 2 et + 2 degrés, je la débouchai aussi.

9gr,16 de son eau mère m'ont donné 2,217 de résidu.

D'où :

gr		
2,217	de sel anhydre..... ..	31,93 parties.
6,943	d'eau.....	100,00 »
9,160		

Dans la première fiole, la dissolution n'avait certainement pas encore déposé, au bout de deux heures, tout le sel qu'elle pouvait déposer à 0 degré. J'adopterai le résultat que m'a donné l'eau mère de la seconde fiole: ce résultat ne doit pas s'écarter beaucoup de la vérité; cependant je crois que la quantité de sel anhydre est encore un peu trop forte, car j'ai débouché la fiole à + 1 degré après l'avoir agitée.

§ 51. — Pour les températures de 10, de 15 et de 20 degrés, je prenais des fioles dans lesquelles il s'était fait des cristallisations de sel *a* à des températures un peu inférieures; je les plongeais, pendant environ deux heures, dans une bassine remplie d'eau maintenue constamment à la température voulue, au moyen d'une petite lampe à esprit-de-vin dont la flamme était réglée en conséquence. J'agitais fréquemment les fioles, afin que l'eau mère redissolvît tout le sel qu'elle pouvait dissoudre jusqu'à saturation. Je débouchais alors les fioles et versais promptement une certaine quantité de la dissolution dans une capsule de platine tarée où je la pesais, puis je l'évaporais à siccité, et

déshydratais complétement le résidu à 200 degrés environ.

Il arrivait souvent, pendant que j'agitais la fiole dans le bain d'eau pour redissoudre du sel jusqu'à saturation, que la liqueur se troublait subitement, et déposait une grande quantité de sel en lamelles à 7 HO *b* ou à 10 HO : c'était alors une opération manquée. Dans ce cas, je débouchais la fiole, je la plaçais sur une lampe pour liquéfier le sel, et, quand la dissolution était bouillante, je rebouchais et laissais refroidir la fiole, dans le but d'y obtenir une nouvelle cristallisation de sel *a*.

Dissolution du sel a, *saturée à la température de* 10 *degrés.*

I. $7^{gr},118$ de dissolution m'ont donné 1,96 de résidu.

D'où :

gr 1,960	de sel anhydre.....	38 parties.
5,158	d'eau.....	100 »
7,118		

II. $6^{gr},795$ de dissolution m'ont donné 1,866 de résidu.

D'où :

gr 1,866	de sel anhydre.....	37,86 parties.
4,929	d'eau.....	100,00 »
6,795		

III. $6^{gr},215$ de dissolution m'ont donné 1,7 de résidu.

D'où :

gr 1,700	de sel anhydre.....	37,65 parties.
4,515	d'eau.....	100,00 »
6,215		

IV. $5^{gr},675$ de dissolution m'ont donné 1,56 de résidu.

D'où :

gr 1,560	de sel anhydre.....	37,91 parties.
4,115	d'eau.....	100,00 »
5,675		

Moyenne des quatre expériences.

Carbonate de soude anhydre....	37,85	parties.
Eau.....	100,00	»

Dissolution de sel a, *saturée à la température de* 15 *degrés.*

I. $6^{gr},789$ de dissolution m'ont donné 1,999 de résidu.

D'où :

gr 1,999	de sel anhydre.....	41,73	parties.
4,790	d'eau.....	100,00	»
6,789			

II. $6^{gr},222$ de dissolution m'ont donné 1,818 de résidu.

D'où :

gr 1,818	de sel anhydre.....	41,28	parties.
4,404	d'eau.....	100,00	»
6,222			

Moyenne des deux expériences.

Carbonate de soude anhydre.....	41,55	parties.
Eau.....	100,00	»

Dissolution du sel a, *saturée à la température de* 20 *degrés.*

I. $6^{gr},463$ de dissolution m'ont donné 2,033 de résidu.

D'où :

gr 2,033	de sel anhydre.....	45,89	parties.
4,430	d'eau.....	100,00	»
6,463			

II. $8^{gr},225$ de dissolution m'ont donné 2,585 de résidu.

D'où :

gr 2,585	de sel anhydre.....	45,83	parties.
5,640	d'eau.....	100,00	»
8,225			

III. 6gr,465 de dissolution m'ont donné 2,027 de résidu.

D'où :

gr 2,027	de sel anhydre.....	45,67 parties.
4,438	d'eau.....	100,00 »
6,465		

Moyenne des trois expériences.

Carbonate de soude anhydre.....	45,79 parties.
Eau.....	100,00 »

Solubilité du sel $NaO, CO^2 + 7HO$ *b.*

§ 52. — Pour déterminer la solubilité du sel *b* à la température de o degré, j'ai plongé des fioles qui contenaient des cristallisations de ce sel, pendant douze à dix-huit heures dans de la glace fondante; puis je les ai débouchées, et j'ai évaporé, comme ci-dessus, une quantité pesée de l'eau mère.

Pour les températures de 10, 15, 20, 25 et 30 degrés, j'ai plongé et agité, pendant au moins deux heures, les fioles contenant des cristaux *b*, déposés à des températures inférieures dans des bains d'eau chauffée et maintenue aux températures voulues; puis j'ai débouché et déterminé comme ci-dessus la richesse des dissolutions.

Dissolution de sel b, *saturée à la température de* o *degré.*

I. 6gr,75 de dissolution m'ont donné 1,147 de résidu.

D'où :

gr 1,147	de sel anhydre.....	20,47 parties.
5,603	d'eau.....	100,00 »
6,750		

II. 6gr,665 de dissolution m'ont donné 1,139 de résidu.

D'où :

gr 1,139	de sel anhydre.....	20,61 parties.
5,526	d'eau.....	100,00 »
6,665		

III. 6,965 de dissolution m'ont donné 1,175 de résidu.

D'où :

gr 1,175	de sel anhydre.....	20,29	parties.
5,790	d'eau.....	100,00	»
6,965			

IV. 4gr,55 de dissolution m'ont donné 0,765 de résidu.

D'où :

gr 0,765	de sel anhydre.....	20,21	parties.
3,785	d'eau.....	100,00	»
4,550			

Moyenne des quatre expériences.

Carbonate de soude anhydre...	20,39	parties.
Eau.....	100,00	»

Dissolution de sel b, *saturée à la température de* 10 *degrés.*

I. 9gr,521 de dissolution m'ont donné 1,978 de résidu.

D'où :

gr 1,978	de sel anhydre.....	26,22	parties.
7,543	d'eau.....	100,00	»
9,521			

II. 7gr,965 de dissolution m'ont donné 1,663 de résidu.

D'où :

gr 1,663	de sel anhydre.....	26,38	parties.
6,302	d'eau.....	100,00	»
7,965			

III. 5gr,977 de dissolution m'ont donné 1,244 de résidu.

D'où :

gr 1,244	de sel anhydre.....	26,28	parties.
4,733	d'eau.....	100,00	»
5,977			

IV. $5^{gr},533$ de dissolution m'ont donné 1,157 de résidu.

D'où :

gr 1,157	de sel anhydre.....	26,44	parties.
4,376	d'eau.....	100,00	»
5,533			

Moyenne des quatre expériences.

Carbonate de soude anhydre...	26,33	parties.
Eau.....	100,00	»

Dissolution de sel b, *saturée à la température de* 15 *degrés.*

I. $6^{gr},513$ de dissolution m'ont donné 1,48 de résidu.

D'où :

gr 1,480	de sel anhydre.....	29,41	parties.
5,033	d'eau.....	100,00	»
6,513			

II. $8^{gr},296$ de dissolution m'ont donné 1,902 de résidu.

D'où :

gr 1,902	de sel anhydre.....	29,75	parties.
6,394	d'eau.....	100,00	»
8,296			

III. $8^{gr},062$ de dissolution m'ont donné 1,84 de résidu.

D'où :

gr 1,840	de sel anhydre.....	29,57	parties.
6,222	d'eau.....	100,00	»
8,062			

Moyenne des trois expériences.

Carbonate de soude anhydre...	29,58	parties.
Eau.....	100,00	»

Dissolution de sel b, *saturée à la température de* 20 *degrés.*

I. $7^{gr},328$ de dissolution m'ont donné 1,837 de résidu.

D'où :

gr 1,837	de sel anhydre.....	33,46 parties.
5,491	d'eau.....	100,00 »
7,328		

II. $6^{gr},38$ de dissolution m'ont donné 1,612 de résidu.

D'où :

gr 1,612	de sel anhydre.....	33,81 parties.
4,768	d'eau.....	100,00 »
6,380		

III. $7^{gr},578$ de dissolution m'ont donné 1,897 de résidu.

D'où :

gr 1,897	de sel anhydre.....	33,39 parties.
5,681	d'eau.....	100,00 »
7,578		

Moyenne des trois expériences.

Carbonate de soude anhydre...	33,55	parties.
Eau.....	100,00	»

Dissolution de sel b, *saturée à la température de* 25 *degrés.*

I. $7^{gr},141$ de dissolution m'ont donné 1,963 de résidu.

D'où :

gr 1,963	de sel anhydre.....	37,91 parties.
5,178	d'eau.....	100,00 »

II. $7^{gr},787$ de dissolution m'ont donné 2,154 de résidu.

D'où :

gr 2,154	de sel anhydre.....	38,24 parties.
5,633	d'eau.....	100,00 »

Moyenne des deux expériences.

Carbonate de soude anhydre...	38,07	parties.
Eau.....	100,00	»

Dissolution de sel b, *saturée à la température de* 30 *degrés.*

I. $8^{gr},341$ de dissolution m'ont donné 2,526 de résidu.

D'où :

gr 2,526	de sel anhydre.....	43,44	parties.
5,815	d'eau.....	100,00	»
8,341			

II. $7^{gr},555$ de dissolution m'ont donné 2,283 de résidu.

D'où :

gr 2,283	de sel anhydre.....	43,3	parties.
5,272	d'eau.....	100,0	»
7,555			

III. $7^{gr},12$ de dissolution m'ont donné 2,162 de résidu.

D'où :

gr 2,162	de sel anhydre.....	43,61	parties.
4,958	d'eau.....	100,00	»
7,120			

Moyenne des trois expériences.

Carbonate de soude anhydre...	43,45	parties.
Eau.....	100,00	»

Solubilité du sel $NaO, CO^2 + 10\,HO$.

§ 53. — J'ai aussi déterminé aux mêmes températures la solubilité du carbonate de soude cristallisé ordinaire à 10 HO.

Pour celle de 0 degré, j'ai plongé pendant douze à dix-huit heures dans de la glace fondante, des fioles contenant

des dissolutions faites à 10 ou 12 degrés avec un excès de sel non dissous. Pour les températures de 10, 15, 20, 25 et 30 degrés, j'ai mis dans des fioles des cristaux grossièrement pulvérisés de ce sel avec de l'eau, et j'ai agité les fioles dans un bain d'eau chauffée à la température voulue. J'ai eu soin de proportionner les quantités d'eau et de sel de façon qu'il restât encore une partie notable de sel non dissous, lorsque la dissolution était saturée. Des quantités pesées de ces dissolutions, évaporées à siccité, puis chauffées à 200 degrés, me donnaient leur richesse en sel anhydre.

Dissolution de sel à 10 HO, *saturée à la température de* 0 *degré.*

I. $6^{gr},381$ de dissolution m'ont donné 0,418 de résidu.

D'où :

^{gr} 0,418	de sel anhydre.....	7,01 parties.
5,963	d'eau.....	100,00 »
6,381		

II. $6^{gr},727$ de dissolution m'ont donné 0,437 de résidu.

D'où :

^{gr} 0,437	de sel anhydre.....	6,95 parties.
6,290	d'eau	100,00 »
6,727		

III. $6^{gr},017$ de dissolution m'ont donné 0,393 de résidu.

D'où :

^{gr} 0,393	de sel anhydre.....	6,99 parties.
5,624	d'eau.....	100,00 »
6,017		

IV. $5^{gr},545$ de dissolution m'ont donné 0,36 de résidu.

D'où :

^{gr} 0,360	de sel anhydre.....	6,97 parties.
5,185	d'eau.....	100,00 »
5,545		

Moyenne des quatre expériences.

Carbonate de soude anhydre... 6,97 parties.
Eau..... .... 100,00 »

D'après M. Poggiale, 100 parties d'eau à 0 degré dissolvent 7,08 parties de sel anhydre.

Dissolution de sel à 10 HO, *saturée à la température de* 10 *degrés.*

I. 6^{gr},858 de dissolution m'ont donné 0,736 de résidu.

D'où :

gr 0,736	de sel anhydre.....	12,02 parties.
6,122	d'eau.....	100,00 »
6,858		

II. 6^{gr},102 de dissolution m'ont donné 0,658 de résidu.

D'où :

gr 0,658	de sel anhydre.....	12,09 parties.
5,444	d'eau.....	100,00 »
6,102		

III. 6^{gr},849 de dissolution m'ont donné 0,737 de résidu.

D'où :

gr 0,737	de sel anhydre.....	12,06 parties.
6,112	d'eau.....	100,00 »
6,849		

Moyenne des trois expériences.

Carbonate de soude anhydre... 12,06 parties.
Eau..... 100,00 »

D'après M. Poggiale, 100 parties d'eau à 10 degrés dissolvent 16,66 parties de sel anhydre.

Dissolution de sel à 10 HO, *saturée à la température de* 15 *degrés.*

I. 7^{gr},137 de dissolution m'ont donné 0,993 de résidu.

D'où :

gr 0,993	de sel anhydre.... ...	16,16 parties.
6,144	d'eau.....	100,00 »
7,137		

II. 5gr,081 de dissolution m'ont donné 0,711 de résidu.

D'où :

gr		
0,711	de sel anhydre.....	16,27 parties.
4,370	d'eau.....	100,00 »
5,081		

III. 6gr,724 de dissolution m'ont donné 0,936 de résidu.

D'où :

gr		
0,936	de sel anhydre.....	16,17 parties.
5,788	d'eau.....	100,00 »
6,724		

Moyenne des trois expériences.

Carbonate de soude anhydre....	16,2 parties.
Eau.....	100,0 »

Dissolution de sel à 10 HO, *saturée à la température de* 20 *degrés.*

I. 6gr,559 de dissolution m'ont donné 1,17 de résidu.

D'où :

gr		
1,170	de sel anhydre.....	21,71 parties.
5,389	d'eau.....	100,00 »
6,559		

II. 7gr,088 de dissolution m'ont donné 1,257 de résidu.

D'où :

gr		
1,257	de sel anhydre.....	21,56 parties.
5,831	d'eau.....	100,00 »
7,088		

III. 5gr,46 de dissolution m'ont donné 0,98 de résidu.

D'où :

gr		
0,98	de sel anhydre.....	21,87 parties.
4,48	d'eau.....	100,00 »
5,46		

Moyenne des trois expériences.

Carbonate de soude anhydre...	21,71	parties.
Eau.....	100,00	»

D'après M. Poggiale, 100 parties d'eau à 20 degrés dissolvent 25,83 parties de sel anhydre.

Dissolution de sel à 10 HO, *saturée à la température de* 25 *degrés.*

I. $6^{gr},937$ de dissolution m'ont donné 1,545 de résidu.

D'où :

gr 1,545	de sel anhydre.....	28,65	parties.
5,392	d'eau.....	100,00	»
6,937			

II. $7^{gr},084$ de dissolution m'ont donné 1,563 de résidu.

D'où :

gr 1,563	de sel anhydre.....	28,31	parties.
5,521	d'eau.....	100,00	»
7,084			

III. $6^{gr},676$ de dissolution m'ont donné 1,482 de résidu.

D'où :

gr 1,482	de sel anhydre..... ..	28,53	parties.
5,194	d'eau.....	100,00	»
6,676			

Moyenne des trois expériences.

Carbonate de soude anhydre....	28,5	parties.
Eau.....	100,0	»

D'après M. Poggiale, 100 parties d'eau à 25 degrés dissolvent 30,83 parties de sel anhydre.

Dissolution de sel à 10 HO, *saturée à la température de* 30 *degrés.*

I. $4^{gr},696$ de dissolution m'ont donné 1,276 de résidu.

D'où :

gr 1,276	de sel anhydre.....	37,31	parties.
3,420	d'eau.....	100,00	»
4,696			

II. $6^{gr},883$ de dissolution m'ont donné 1,864 de résidu.

D'où :

gr 1,864	de sel anhydre.....	37,14	parties.
5,019	d'eau.....	100,00	»
6,883			

III. $5^{gr},64$ de dissolution m'ont donné 1,532 de résidu.

D'où :

gr 1,532	de sel anhydre.....	37,29	parties.
4,108	d'eau.....	100,00	»
5,640			

Moyenne des trois expériences.

Carbonate de soude anhydre...	37,24	parties.
Eau.....	100,00	»

D'après M. Poggiale, 100 parties d'eau à 30 degrés dissolvent 35,9 parties de sel anhydre.

Lorsque j'ai fait les déterminations rapportées dans ce paragraphe, je ne les ai pas comparées à celles de M. Poggiale; depuis lors, je me suis aperçu qu'elles en différaient d'une manière notable pour quelques températures. Jusqu'à présent je n'ai pu recommencer ce travail comme je me le proposais; mais je me suis assuré que la quantité de sel anhydre que j'ai trouvée dans la dissolution saturée à 10 degrés est assez exacte, tandis que celle de M. Poggiale est beaucoup trop forte. D'après les données de M. Poggiale,

100 parties d'eau à 10 degrés dissolvent 9,58 parties de sel anhydre de plus qu'à 0 degré.

100 parties d'eau à 20 degrés dissolvent 9,17 parties de sel anhydre de plus qu'à 10 degrés.

100 parties d'eau à 30 degrés dissolvent 10,07 parties de sel anhydre de plus qu'à 20 degrés.

La solubilité augmenterait à peu près proportionnellement à la température, tandis que, d'après mes déterminations, la solubilité irait en augmentant progressivement de o à 30 degrés, ainsi que cela a lieu avec le sulfate de soude.

Dissolution de carbonate de soude saturée à 38 degrés.

§ 54. — J'ai liquéfié dans son eau de cristallisation du carbonate de soude cristallisé à 10 HO dans une fiole bouchée, en la plongeant et l'agitant pendant au moins une heure dans un bain d'eau dont la température était maintenue à 38 degrés. Dans cette liquéfaction du sel, il reste une certaine quantité de poudre cristalline qui ne se dissout pas. En débouchant la fiole, et évaporant des quantités pesées de la dissolution limpide surnageant le dépôt cristallin, j'ai obtenu les résultats suivants :

I. 9gr,74 de dissolution m'ont donné 3,315 de résidu.

D'où :

gr 3,315	de sel anhydre.....	51,59 parties.
6,425	d'eau.....	100,00 »
9,740		

II. 8gr,539 de dissolution m'ont donné 2,912 de résidu.

D'où :

gr 2,912	de sel anhydre.....	51,75 parties.
5,627	d'eau.....	100,00 »
8,539		

Moyenne des deux expériences.

Carbonate de soude anhydre...		51,67 parties.
Eau.....		100,00 »

Dissolution de carbonate de soude saturée à 104 degrés, point de son ébullition.

§ 55. — Si l'on prépare une dissolution saturée à 38 degrés, comme il est dit § 54; si on la décante ensuite de son

dépôt et la verse dans une autre fiole légèrement chauffée, afin que la dissolution ne s'y refroidisse ni ne cristallise ; en mettant cette fiole sur une lampe, on voit qu'avant d'atteindre le point d'ébullition, la liqueur dépose une quantité très-notable de sel monohydraté. Si on laisse bouillir cette dissolution pendant quelques minutes, ou bien si on liquéfie des cristaux à 10 HO, en mettant la fiole sur une lampe, et l'y laissant jusqu'à ce que la liqueur eût bouilli pendant quelques minutes, ou bien encore si on laisse bouillir pendant dix à quinze minutes une dissolution saturée, jusqu'à ce qu'il se soit déposé une certaine quantité de sel, comme il est dit § 42 ; en versant alors l'une ou l'autre de ces dissolutions, saturées de sel à leur point d'ébullition, dans une autre fiole qu'on bouche immédiatement, afin de l'y laisser refroidir sans qu'elle soit en contact ni avec l'air (afin qu'elle ne cristallise pas), ni avec un excès de sel (afin qu'elle n'en redissolve pas) ; en évaporant des quantités pesées de ces dissolutions, lorsqu'elles avaient repris la température ordinaire, j'ai obtenu les résultats suivants :

I. $7^{gr},285$ de dissolution m'ont donné 2,267 de résidu.

D'où :

gr 2,267	de sel anhydre.....	45,17 parties.
5,018	d'eau.....	100,00 »
7,285		

II. $6^{gr},311$ de dissolution m'ont donné 1,968 de résidu.

D'où :

gr 1,968	de sel anhydre.....	45,31 parties.
4,343	d'eau.....	100,00 »
6,311		

III. $7^{gr},332$ de dissolution m'ont donné 2,308 de résidu.

D'où :

gr 2,308	de sel anhydre	45,94	parties.
5,024	d'eau.....	100,00	»
7,332			

Moyenne des trois expériences.

Carbonate de soude anhydre...	45,47	parties.
Eau.....	100,00	»

On voit que la dissolution saturée à 104 degrés, point de son ébullition, est moins riche que celle qui est saturée à 38 degrés; et probablement, c'est à 34 degrés, température à laquelle les cristaux se liquéfient dans leur eau de cristallisation, qu'elle contiendrait le plus de sel.

§ 56. — J'ai dit, § 43, que les dissolutions saturées qui ont déposé du sel monohydraté pendant une ébullition prolongée, en redissolvent une certaine quantité en se refroidissant.

Une fiole dans laquelle une dissolution saturée bouillante s'était ainsi refroidie sur un dépôt de sel, y est restée pendant dix jours à des températures variant entre 15 et 20 degrés, sans cristalliser. J'ai agité la liqueur tous les jours, et au commencement je remarquais chaque fois qu'il y avait au contact de la croûte saline une légère couche plus dense, qui formait des stries en se mêlant au reste de la dissolution. Lorsque cet effet ne se produisit plus, je débouchai la fiole, afin de constater la richesse de la liqueur.

6gr,901 de dissolution m'ont donné 2,373 de résidu.

D'où :

gr 2,373	de sel anhydre.....	52,41	parties.
4,528	d'eau.....	100,00	»
6,901			

C'était la dissolution la plus riche en sel que j'aie pu obtenir dans tout le cours de mes expériences. Elle repré-

ente environ 1 290 parties de sel cristallisé à 10 HO, dis-sous dans seulement 100 parties d'eau.

§ 57. — J'ai dressé une Table synoptique indiquant la richesse des dissolutions saturées de sel à 10 HO, de sel 7 HO *b* et de sel à 7 HO *a*, aux diverses températures. Dans cette Table, j'ai réduit par le calcul, en sel à 7 HO et à 10 HO, les quantités de sel anhydre qu'elles contiennent proportionnellement à l'eau. En comparant les colonnes E et H avec la colonne B, on voit combien une dissolution saturée de sel *b*, et surtout de sel *a*, doit déposer de sel en lamelles à 10 HO, lorsque la cristallisation subite de ce sel y est déterminée par l'effet du contact de l'air ou d'un autre corps.

TEMPÉRATURE.	LA DISSOLUTION SATURÉE DE SEL $NaO, CO^2 + 10HO$ contient :		LA DISSOLUTION SATURÉE DE SEL $NaO, CO^2 + 7HO\ b$ contient :			LA DISSOLUTION SATURÉE DE SEL $NaO, CO^2 + 7HO\ a$, contient :		
	sel anhydre dissous par 100 parties d'eau. A	sel cristallisé à 10 HO, dissous par 100 parties d'eau. B	sel anhydre dissous par 100 parties d'eau. C	sel cristallisé à 7 HO b, dissous par 100 parties d'eau. D	sel cristallisé à 10 HO, dissous par 100 parties d'eau. E	sel anhydre dissous par 100 parties d'eau. F	sel cristallisé à 7 HO a, dissous par 100 parties d'eau. G	sel cristallisé à 10 HO, dissous par 100 parties d'eau. H
0°	6,97	21,33	20,39	58,93	84,28	31,93	112,94	188,37
10	12,06	40,94	26,33	83,94	128,57	37,85	150,77	286,13
15	16,20	63,20	29,58	100,00	160,51	41,55	179,90	381,29
20	21,71	92,82	38,55	122,25	210,58	45,79	220,20	556,71
25	28,50	149,13	38,07	152,36	290,91	"	"	"
30	37,24	273,64	43,45	196,93	447,93	"	"	"
38	51,67	1142,17	"	"	"	"	"	"
104	45,47	539,63	"	"	"	"	"	"

Détermination de la quantité d'eau de cristallisation contenue dans le sel en tables ou prismes b.

§ 58. — En ôtant l'eau mère de ce sel, le rinçant avec un peu d'eau froide, et le faisant égoutter sur des doubles de papier joseph, il prend un aspect opalin, et il devient, du jour au lendemain, parfaitement sec, tant extérieurement que dans l'intérieur des cristaux (1). En le déshydrant alors par la chaleur, on trouve qu'il perd de 57 à 58,5 pour 100 de son poids. M. Thompson y a trouvé 56,92 pour 100 d'eau, et il y en admet 8 équivalents. Le carbonate de soude cristallisé avec 8 équivalents d'eau serait composé de :

NaO.....	387,17	24,78
CO^2.....	275,00	17,60
8HO.....	900,00	57,62
	1562,17	100,00

La quantité d'eau trouvée par M. Thompson est un peu moindre que celle indiquée par la théorie; de mon côté, j'ai observé depuis longtemps que lorsque j'écrasais et pressais les cristaux entre des doubles de papier joseph, immédiatement après les avoir sortis de leur eau mère, pour les débarrasser aussi promptement que possible de celle interposée ou adhérente, ils ne perdaient plus alors que 55,7 à 56,7 pour 100 de leur poids par la chaleur, c'est-à-dire toujours moins que 8 équivalents d'eau. Cela m'engagea à faire cristalliser ce sel au moyen de l'alcool, comme je l'avais déjà fait pour le sulfate de soude (§ 33).

---

(1) Dans les mêmes circonstances, les cristaux de sel ordinaire à 10HO restent humides à l'intérieur pendant longtemps, et retiennent au moins 1,5 à 2 pour 100 d'eau interposée. Au reste, les deux sels s'effleurissent également à l'air sec, et perdent leur eau de cristallisation, sauf un seul équivalent, qu'ils retiennent même à 30 degrés, sous une cloche où l'air est desséché artificiellement par de l'acide sulfurique ou du chlorure de calcium.

J'ai opéré de différentes manières :

1°. En employant le procédé n° X, § 47;

2°. En laissant, à des températures de 20 à 24 degrés en été, refroidir des dissolutions bouillantes dans des fioles non bouchées, remplies seulement au tiers de leur capacité, et achevant de les remplir avec de l'alcool chauffé à 36 ou 40 degrés, dès que les dissolutions avaient déposé des cristaux de sel *b*, comme il est dit n° VIII, § 47, puis les bouchant;

3°. En me procurant, par les procédés n°s VI et VII, § 47, des cristallisations de sel *b* dans des fioles remplies au tiers et bouchées avec des bouchons traversés par deux petits tubes recourbés (§ 28, premier Mémoire), et y faisant ensuite entrer de l'alcool chauffé à 40 degrés (1).

Dans ces différents cas, l'alcool se superposait à l'eau mère, en soutirait l'eau et la faisait cristalliser totalement.

Voici quelques-uns des résultats que j'ai obtenus en déshydratant des cristaux qui, après la disparition complète de leur eau mère, avaient séjourné encore pendant six à huit jours au milieu de l'alcool, où ils étaient restés parfaitement limpides, et qui ensuite ont été immédiatement écrasés et pressés entre des doubles de papier joseph pour en extraire l'alcool dilué dont ils étaient imprégnés.

I. $2^{gr},454$ de sel ont perdu 1,361 d'eau, soit 55,47 pour 100.

II. $1^{gr},404$ de sel ont perdu 0,769 d'eau, soit 54,77 pour 100.

III. $3^{gr},597$ de sel ont perdu 1,992 d'eau, soit 55,38 p. 100.

IV. $2^{gr},023$ de sel ont perdu 1,118 d'eau, soit 55,26 pour 100.

V. $2^{gr},885$ de sel ont perdu 1,596 d'eau, soit 55,32 pour 100.

VI. $2^{gr},643$ de sel ont perdu 1,449 d'eau, soit 54,82 pour 100.

Ces sels provenaient de différentes fioles. Pour être bien certain qu'ils n'avaient pas perdu d'eau par efflorescence,

(1) L'alcool froid détermine immédiatement la cristallisation du sel en lamelles à 10HO.

esais et les déshydratais immédiatement après les asés et pressés fortement seulement pendant quelques, entre des doubles de papier joseph, que je ais dès qu'il s'humectait. Dans cet état, les sels nt nécessairement encore retenir une très-petite antité d'alcool dilué.

Le sel à 7 équivalents d'eau serait composé de :

NaO.....	387,17	26,71
CO^2.....	275,00	18,97
7 HO.....	787,50	54,32
	1449,67	100,00

D'après les résultats des expériences ci-dessus, j'ai la conviction que le sel *b* ne contient réellement que 7 équivalents d'eau et non 8 équivalents, comme il est dit dans les Traités de chimie.

Il me semble presque superflu de faire observer que ce sel à 7HO ne s'obtient que dans des circonstances particulières, et qu'il éprouve une modification dans sa constitution moléculaire par son contact avec l'air atmosphérique, modification qui le rend apte à se combiner avec 3 équivalents d'eau de plus; de là vient qu'il absorbe et s'assimile l'eau mère adhérente et interposée, lorsqu'on le fait simplement égoutter à l'air.

Détermination de la quantité d'eau de cristallisation contenue dans le sel en rhomboèdres a.

§ 59. — Ce sel, sorti de son eau mère et mis en contact avec l'air atmosphérique ou d'autres corps, perd promptement sa transparence, devient blanc de lait opaque en s'échauffant sensiblement; les agglomérations de ses cristaux absorbent l'eau mère interposée, deviennent très-dures, et si l'on rompt alors la masse saline, on la trouve parfaitement sèche à l'intérieur.

En déshydratant ce sel quand il est ainsi devenu opaque,

on trouve qu'il perd de 57,7 à 59 pour 100 de son poids par la chaleur.

Si, après avoir fait écouler l'eau mère, ou passe un peu d'eau sur le sel et brise la fiole, afin de pouvoir immédiatement écraser et presser les cristaux avant qu'ils soient devenus opaques, on parvient à leur enlever une partie de l'eau mère interposée; ils s'assimilent l'autre partie pendant qu'on les presse entre des doubles de papier, et sont bientôt secs. En déshydratant le sel après ce traitement, j'ai trouvé dans un grand nombre d'expériences qu'il ne perdait alors pas plus de 56 à 57 pour 100 de son poids; ce qui représente moins que 8 équivalents d'eau.

Comme il était important de déterminer aussi exactement que possible la quantité d'eau de cristallisation de ce sel *a*, j'ai cherché à le faire cristalliser par le même procédé que j'ai employé § 33, pour le sulfate de soude à 7HO, afin d'obtenir des cristaux dans lesquels l'eau mère adhérente et interposée fût remplacée par de l'alcool.

J'ai rempli des fioles au tiers ou presque à moitié de leur capacité avec une dissolution saturée bouillante de carbonate de soude; je l'y fis bouillir encore pendant quinze à vingt minutes, jusqu'à ce qu'il y eût une certaine quantité de sel monohydraté déposé au fond des fioles, puis je les ôtai du feu et les bouchai avec des bouchons traversés par deux petits tubes recourbés (§ 28, premier Mémoire). Lorsque dans une de ces fioles exposées à une température de 10 à 15 degrés, il s'était fait une cristallisation de sel *a*, j'y faisais entrer par aspiration de l'alcool chauffé préalablement à 40 et 45 degrés, j'en remplissais toute la capacité de la fiole, et je remplaçais immédiatement le bouchon à deux tubes par un bouchon ordinaire. Ces fioles furent placées dans une chambre où la température était maintenue entre 16 et 22 degrés. L'alcool soutirait l'eau de la dissolution, et la masse de sel *a* augmentait peu à peu; mais au bout de six à dix jours, lorsqu'il n'y avait plus qu'une

petite couche d'eau mère, celle-ci se prenait en tables de sel *b* dans toutes les fioles, et le sel *a* perdait sa transparence.

Je laissai dans une de ces fioles la masse de sel encore en contact avec l'alcool pendant six à huit jours, puis je la brisai; je détachai promptement avec une lame de couteau la partie supérieure de sel *b*, et la croûte inférieure de sel déposé par l'ébullition; le sel *a* formant la partie du milieu de la masse fut écrasé et pressé entre des doubles de papier joseph pour en extraire l'alcool interposé. En déshydratant ensuite ce sel, j'ai obtenu les résultats suivants :

I. $1^{gr},147$ de sel ont perdu 0,636 d'eau, soit 55,45 pour 100.
II. $1^{gr},914$ de sel ont perdu 1,06 d'eau, soit 55,38 pour 100.
III. $2^{gr},032$ de sel ont perdu 1,127 d'eau, soit 55,46 pour 100.

Ces résultats prouvaient déjà que le sel *a* ne contient pas 8, mais seulement 7 équivalents d'eau; cependant je tenais à le constater encore en opérant sur des cristaux qui n'avaient pas perdu leur transparence par l'effet de la cristallisation subséquente du sel *b*. Pour cela, je préparai des fioles comme il est dit ci-dessus, et après avoir laissé pendant quatre à cinq jours l'alcool opérer la cristallisation du sel *a*, je couchai les fioles sur le côté; l'eau mère qui restait se rassemblait sur la paroi latérale sur laquelle la fiole était couchée, et presque toute la masse de cristaux de sel *a* se trouvait en contact direct avec l'alcool. Dans quelques fioles, ce sel *a* est resté parfaitement transparent pendant plusieurs jours; j'ai alors débouché, vidé et cassé ces fioles pour en sortir le sel *a*, dont j'ai pressé immédiatement une partie entre des doubles de papier joseph : le reste du sel fut simplement mis à égoutter sur du papier à filtre.

Voici les résultats que m'ont donnés les cristaux écrasés et pressés :

I. $2^{gr},791$ de sel ont perdu 1,542 d'eau, soit 55,25 pour 100.
II. $2^{gr},36$ de sel ont perdu 1,303 d'eau, soit 55,21 pour 100.
III. $1^{gr},912$ de sel ont perdu 1,055 d'eau, soit 55,17 pour 100.

Les cristaux que j'avais mis à égoutter sur des doubles de papier joseph étaient devenus opaques, d'un aspect brillant nacré, parfaitement secs à l'intérieur ; en les déshydratant j'ai obtenu les résultats suivants :

I. $3^{gr},406$ de sel ont perdu 1,898 d'eau, soit 55,72 pour 100.

II. $4^{gr},763$ de sel ont perdu 2,67 d'eau, soit 56,08 pour 100.

III. $4^{gr},46$ de sel ont perdu 2,503 d'eau, soit 56,12 pour 100.

Si le sel pressé contenait encore près de 1 pour 100 d'eau de plus que les 7 équivalents, et celui égoutté près de 2 pour 100, cela vient certainement de ce qu'en devenant blanc opaque au contact des autres corps, il absorbe et s'assimile l'eau avec tant d'avidité, qu'il en soutire même à l'alcool dilué dont il est imprégné.

D'après les résultats de toutes ces expériences, je n'ai pas hésité à admettre 7 équivalents d'eau dans le sel *a* comme dans le sel *b* ; mais la constitution moléculaire de ces deux sels est évidemment différente.

Détermination de la quantité d'eau contenue dans le sel déposé pendant l'ébullition d'une dissolution saturée.

§ 60. — Pour obtenir les dépôts de ce sel, sur lesquels le sel *a* cristallise, je préparais dans un ballon une dissolution saturée bouillante, en prenant 6 à 7 parties de cristaux à 10 HO avec une partie d'eau, et chauffant jusqu'à pleine ébullition. Je filtrais cette dissolution pendant qu'elle était très-chaude ; j'en remplissais ensuite des fioles à moitié ou aux deux tiers, je les plaçais sur une plaque de tôle mince percée de petits trous, et fixée au-dessus d'une petite lampe à esprit-de-vin à simple mèche, dont je pouvais augmenter ou diminuer la flamme. Lorsque la dissolution commence à bouillir, il se produit dans presque toutes les fioles de violents soubresauts, et quelquefois une partie de la liqueur est lancée au dehors. Il semblerait qu'alors le verre ne transmet plus le calorique à la liqueur,

mais se surchauffe et occasionne par moments une production subite de vapeurs d'eau qui soulèvent la liqueur par une sorte d'explosion. Dans les fioles où cet effet ne se produit pas à ce point, l'ébullition est néanmoins très-saccadée. Peu à peu on voit se former de petites paillettes de sel qui nagent d'abord dans la liqueur, mais qui, après quelques minutes, se fixent au fond de la fiole; alors il s'établit sur ce sel une ébullition vive qui finit par devenir très-régulière. Lorsqu'une croûte saline s'est formée, l'ébullition est si vive à sa surface, que la liqueur paraît toute mousseuse, par suite de la quantité de petites bulles de vapeur dont elle est continuellement sillonnée. J'ai cru d'abord que le sel se décomposait partiellement, et qu'il y avait dégagement d'acide carbonique; mais, en adaptant aux fioles des tubes recourbés propres à recueillir les gaz, je n'ai jamais obtenu une seule bulle d'acide carbonique, même lorsque l'ébullition était extrêmement vive: ces petites bulles ne sont formées que de vapeur aqueuse.

En laissant bouillir la dissolution pendant vingt, trente, quarante minutes et plus, la croûte saline augmente en épaisseur, et il se dépose aussi des cristaux grenus sur les parois latérales de la fiole.

Si l'on bouche la fiole après l'avoir ôtée du feu, et si, lorsqu'elle est totalement refroidie, on vide la liqueur et casse la fiole pour en sortir le sel, celui-ci, dès qu'il a le contact de l'air, s'échauffe sensiblement, devient presque aussitôt tout sec, et s'effleurit même légèrement à sa surface. Il forme une croûte translucide, très-dure, tapissée à sa surface de petits mamelons de cristaux en prismes courts.

En déshydratant de ces croûtes par la chaleur, j'ai trouvé qu'elles perdaient toutes des quantités d'eau différentes, qui variaient entre 16 et 25 pour 100 de leur poids. Comme ce sel s'échauffe et devient immédiatement tout sec dès qu'il a le contact de l'air, il est évident qu'il absorbe toute la liqueur qui y adhère, et que les quantités d'eau qu'on y

trouve ne représentent pas le véritable degré d'hydratation du sel.

J'ai cherché à éliminer la liqueur adhérente et à la remplacer par de l'alcool, comme j'ai fait pour le sel *a*. Lorsque les liqueurs avaient bouilli pendant une demi-heure, j'ôtais les fioles du feu, et, au bout de quelques minutes, j'achevais de les remplir avec de l'alcool préalablement chauffé; je les bouchais, et les laissais refroidir. Je les couchais ensuite sur le côté: par ce moyen, la croûte saline se trouvait, en grande partie, en contact avec l'alcool, qui la rinçait; la liqueur saline s'en détachait en vertu de sa pesanteur spécifique, et se rassemblait dans la partie inférieure. Au bout de quelques heures, je vidais et cassais les fioles pour en sortir le sel, que j'essuyais immédiatement avec du papier joseph. Au contact de l'air, il s'échauffait aussi un peu et devenait promptement sec. Quoiqu'elles eussent aussi absorbé un peu d'eau de l'alcool qui y adhérait, les croûtes salines, traitées ainsi, ne contenaient que 16 à 17 pour 100 d'eau. En mettant de ces croûtes sous une cloche, à côté d'une capsule contenant du chlorure de calcium desséché, elles s'effleurissaient, perdaient de 2 à 3 pour 100 d'eau, et le sel monohydraté qui restait (retenant encore 14,5 pour 100 d'eau) n'était pas pulvérulent; l'intérieur des croûtes était dur, et, en les grattant avec un canif, on remarquait des facettes cristallines brillantes. Cette partie du sel, qui n'avait, à ce qu'il paraît, ni absorbé ni perdu d'eau par efflorescence, et qui se trouvait dans le même état qu'au moment de sa précipitation, ne contenait qu'un seul équivalent d'eau.

RECHERCHES
SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES BIRÉFRINGENTES DES CORPS ISOMORPHES;

PAR M. H. DE SENARMONT.

Les lois de l'isomorphisme, telles que M. Mitscherlich les a énoncées et paraît les avoir conçues à l'époque de cette grande découverte, ont un sens parfaitement clair et nettement défini.

Des éléments, doués des mêmes affections chimiques, unis dans les mêmes proportions, doivent, par cela même, revêtir des formes géométriques semblables dans leurs habitudes principales, presque identiques par leurs angles, et pourront s'allier par cristallisation en proportions indéterminées. Ils formeront donc ainsi une sorte de type à la fois chimique et géométrique, un édifice presque indépendant de la nature propre de ses matériaux constituants, où ils se substituent l'un à l'autre sans en modifier les propriétés essentielles, pourvu qu'ils soient aptes à tenir la même place dans sa structure.

L'isomorphisme semble d'ailleurs, dans les idées de M. Mitscherlich, attaché à une certaine identité de constitution moléculaire inhérente elle-même à la nature propre des éléments, et devra, sauf les exceptions du dimorphisme, les suivre dans toutes leurs combinaisons; de sorte qu'on pourra conclure, par une réciprocité presque constante, de l'isomorphisme des éléments à l'isomorphisme des composés, et de l'isomorphisme des composés à l'isomorphisme des éléments eux-mêmes.

Cette doctrine, appuyée d'exemples nombreux, où sa vérité ressortait jusqu'à l'évidence, où rien ne laissait encore place au doute ni à l'objection, venait d'ailleurs jeter

un jour nouveau sur la constitution chimique de ce qu'on avait appelé jusqu'alors des *espèces minérales;* elle faisait rentrer cette constitution sous la loi des proportions multiples, il lui suffisait de déplacer les limites du genre et de l'espèce proprement dite pour expliquer comment un même type géométrique pouvait servir d'enveloppe à des composés divers, elle arrivait même à reconstituer ainsi, au moins par la pensée, les composés relativement simples, presque toutes les véritables espèces dont la nature nous offre seulement des mélanges complexes.

Mais si les belles lois que la minéralogie doit à M. Mitscherlich se démontrent par la généralité même et la simplicité de leurs résultats, tant qu'elles restent circonscrites dans l'ordre des faits immédiatement observables, et dans des conditions générales qui ne s'éloignent pas trop de celles où l'isomorphisme s'est d'abord manifesté, il est bien difficile de franchir ces limites; et si l'on cherche à dégager des phénomènes une notion précise de cet isomorphisme, de ses véritables principes, de ses conditions essentielles, on reconnaîtra bientôt qu'on n'est jamais arrivé au fond même des choses, et qu'on en a tout au plus effleuré la surface.

Nous rencontrons d'abord, en effet, des éléments isomorphes par eux-mêmes et dans plusieurs de leurs composés, qui cessent ensuite de l'être dans presque tous les autres. La potasse et la soude par exemple, manifestement isomorphes, géométriquement et chimiquement, à l'état de chlorures, de bromures, d'azotates, d'aluns, qui se remplacent en outre en proportions variables dans beaucoup de minéraux, porteront après cela un antagonisme constant d'affections chimiques et de formes dans la plupart de leurs autres combinaisons homologues, naturelles ou artificielles. Qu'est devenu, dans ces combinaisons, l'isomorphisme chimique et géométrique qui devait accompagner partout les éléments qui les composent?

On trouvera d'autre part, presque sous la même forme

cristalline, des substances chimiquement très-dissemblables; le carbonate de chaux et l'azotate de potasse par exemple, non-seulement isomorphes, mais isodimorphes; l'arragonite et la bournonite, le spath calcaire et l'argent rouge, bien d'autres sels encore et d'autres minéraux, qu'il est inutile de mentionner ici. Ces rapprochements de forme rappelleraient difficilement l'isomorphisme chimique, qui devait être la cause ou la conséquence de l'isomorphisme géométrique, et cette faculté remarquable de s'allier par cristallisation, qui paraissait une de ses propriétés essentielles.

Ne devrait-t-on pas se demander plutôt si l'isomorphisme géométrique et chimique ne pourraient pas, en réalité, exister l'un sans l'autre?

Les conditions physiques de l'isomorphisme ne paraissent pas d'ailleurs moins obscures que ses conditions chimiques, et, si nous sommes d'abord portés à croire que la similitude interne est toujours une conséquence de la similitude géométrique de l'enveloppe et des analogies chimiques de la composition, certaines propriétés, que nous devons regarder comme étroitement liées à la constitution la plus intime des corps, viendront aussitôt se montrer à nous, tantôt à peu près constantes, tantôt essentiellement variables dans une même classe de composés; et les curieuses expériences de M. Pasteur nous feront connaître des corps, non-seulement analogues, mais identiques par la composition élémentaire et les propriétés chimiques, presque identiques dans toutes les parties de leur forme, incapables cependant de s'unir par cristallisation à cause d'une dissemblance moléculaire accusée seulement par un caractère optique et par des particularités de forme qu'on jugerait presque accidentelles.

Il est donc évident que l'isomorphisme suppose certaines analogies conditionnelles, et s'accorde en même temps avec certaines dissemblances d'organisation intime, dont on ne

retrouvera la trace que dans les propriétés le plus immédiatement dépendantes de cette organisation. Pour saisir ces nuances délicates, il faut avoir recours à tous les moyens d'investigation qui ont prise d'une manière quelconque sur la constitution moléculaire des corps. Tels sont les motifs qui m'ont fait entreprendre l'étude comparée des propriétés optiques dans les composés isomorphes.

Depuis que le Dr Brewster a fait connaître les phénomènes distinctifs de la double réfraction biaxiale, et partagé ainsi les cristaux en deux grandes classes différenciées par leurs caractères optiques, plusieurs physiciens se sont occupés de leurs propriétés biréfringentes ; mais ils ont considéré la double réfraction en elle-même pour en rechercher les lois, ou se sont appliqués à découvrir des rapports généraux de situation entre la forme et les axes optiques. C'est ainsi qu'ils ont constaté que, dans tous les corps cristallisés, un axe de symétrie est toujours un axe d'élasticité commun aux différentes couleurs, et que tout axe d'élasticité optique qui ne coïncide pas avec un axe de symétrie, a généralement une direction un peu différente pour les couleurs différentes. On ne semble guère, au contraire, s'être préoccupé de mettre en parallèle les propriétés biréfringentes des cristaux semblables par leur forme, différents par leur nature, et c'est là ce que j'ai tenté dans ce travail.

Fresnel a démontré que les propriétés optiques de tout milieu biréfringent s'expliquent par l'élasticité inégale de l'éther, suivant trois directions rectangulaires fixes dans toute l'étendue de ce milieu, et qu'il a appelées ses *axes d'élasticité optique*. La position de ces trois axes dans la forme cristalline, les valeurs relatives de l'élasticité suivant leurs trois directions, les données cristallographiques qui définissent le cristal, tels sont les éléments qu'il s'agit de mettre en rapport entre eux ; tous dépendent également, quoique peut-être d'une manière différente, de la constitution moléculaire et de la structure intime de ce cristal, et

il faudrait découvrir comment ces effets divers d'une même cause vont se trouver fonction les uns des autres.

Avant d'aller plus loin, je crois utile de rappeler, en quelques mots, la définition des propriétés optiques qu'il s'agit de déterminer.

Soient a^2, b^2, c^2 les trois coefficients d'élasticité correspondants aux axes d'élasticité optique A, B, C; les constantes numériques a, b, c sont directement proportionnelles aux vitesses, par conséquent inversement proportionnelles aux indices de réfraction d'un rayon de lumière dirigé et en même temps polarisé normalement à l'axe d'élasticité que l'on considère.

Soient $a > b > c$; les deux axes optiques sont contenus dans le plan des axes A et C, de plus grande et de plus petite élasticité, et font l'un et l'autre, avec l'axe A, un angle α déterminé par la formule

$$\text{tang } \alpha = \pm \sqrt{\frac{b^2 - c^2}{a^2 - b^2}}.$$

Les axes A et C, de plus grande et de plus petite élasticité, partagent donc par moitié les angles aigus ou obtus compris entre les deux axes optiques. On appelle plus spécialement *ligne bissectrice* ou *moyenne*, celui qui partage l'angle aigu.

Si donc l'angle α est plus petit que 45 degrés, la ligne bissectrice est l'axe A de plus grande élasticité optique; si l'angle α est plus grand que 45 degrés, cette bissectrice est l'axe C de plus petite élasticité.

Lorsque l'une des quantités a ou c devient égale à b, la direction des deux axes d'élasticité correspondants aux constantes égales devient indéterminée dans un plan normal au troisième; le milieu biréfringent n'a plus qu'un seul axe optique, qui coïncide d'ailleurs avec celui de plus grande ou de plus petite élasticité, selon que sa constante numé-

rique propre est plus grande ou plus petite que les constantes égales correspondantes aux axes indéterminés qui lui sont perpendiculaires.

J'ai déterminé la direction des trois axes A, B, C, les valeurs réelles des coefficients a, b, c, ou leurs grandeurs relatives, par les méthodes ordinaires fondées sur les lois bien connues de la double réfraction et de la polarisation chromatique; cette détermination est plus ou moins compliquée pour les différents systèmes cristallins. J'indiquerai brièvement la marche que j'ai suivie.

La direction de l'axe unique est connue à l'avance dans les cristaux réductibles au prisme droit à base carrée, au rhomboèdre ou au prisme hexagonal; il ne reste donc d'inconnu que les deux indices principaux, ou au moins leur ordre de grandeur.

J'ai mesuré directement les indices toutes les fois que la réfraction était observable. Je taillais d'abord des prismes dans la direction convenable, et, pour faire disparaître les stries que le polissage d'un sel laisse toujours après lui, je collais sur les faces réfringentes, soit de petits fragments de glace mince et parallèle, soit des lames de gypse. Avec un ciment très-mou, on obtient une juxtaposition parfaite. J'ai d'ailleurs constamment opéré au moins sur deux prismes différents, ne regardant les résultats comme suffisamment exacts, que quand les indices calculés s'accordaient dans la seconde décimale. J'employais, pour mesurer la déviation minimum, le goniomètre de M. Babinet, très-propre à cet usage; mais, comme les prismes étaient fort petits et la lumière très-faible, j'ai remplacé au foyer du collimateur, le fil opaque par une fente lumineuse; je visais à la partie jaune du spectre.

Quand la mesure des indices était impossible, je me suis contenté de déterminer le caractère de l'axe optique par l'un quelconque des procédés de compensation, qu'on doit à MM. Biot et Brewster.

Sur une lame perpendiculaire à l'axe, j'observais les anneaux dans la lumière polarisée convergente, et j'examinais quelles modifications leur faisait subir l'interposition d'une lame de mica, dont j'avais préalablement déterminé l'axe de plus petite élasticité, et dont l'épaisseur uniforme produisait à peu près une différence de marche d'une demi-ondulation.

L'extrême largeur des anneaux rend quelquefois ce procédé inapplicable; je plaçais alors dans un faisceau de lumière parallèle une lame de gypse donnant la teinte sensible, et dont les sections principales étaient précisément à 45 degrés du plan de polarisation : rien ne change quand on interpose, normalement au trajet des rayons émergents de cette lame, la plaque cristallisée, normale elle-même à son axe; mais dès qu'on l'incline, en laissant le plan d'incidence parallèle à l'une des sections principales de la lame de gypse, la teinte de cette dernière se modifie d'une manière inverse, selon que l'axe optique de la plaque est celui de plus grande ou de plus petite élasticité.

Pour déterminer le caractère de l'axe optique sur une plaque parallèle à cet axe, je la superposais à une lame de quartz d'épaisseur convenable, elle-même parallèle à son axe. Ce système, placé normalement dans un faisceau de lumière polarisée parallèle, avec l'axe du quartz à 45 degrés du plan de polarisation, développe des couleurs lorsque les axes des cristaux, l'un de plus grande, l'autre de plus petite élasticité, sont parallèles, ou lorsque ces axes, tous les deux de plus petite élasticité, sont perpendiculaires.

Le Dr Brewster a démontré, depuis longtemps, que dans les cristaux réductibles au prisme rhomboïdal droit, les directions des trois axes d'élasticité optique sont parallèles à la hauteur du prisme et aux deux diagonales de sa base: si donc on observe les courbes isochromatiques dans la lumière polarisée convergente, il est facile de reconnaître,

au premier coup d'œil, la position du plan des axes optiques et de la ligne bissectrice.

La détermination complète des trois indices exige des opérations rarement praticables avec précision sur les cristaux plus ou moins imparfaits dont je pouvais disposer : je me suis donc habituellement contenté de déterminer l'angle des axes optiques et le caractère optique de la ligne bissectrice ; j'expliquerai plus bas, avec détail, les procédés dont j'ai fait usage.

Dans les cristaux réductibles au prisme rhomboïdal oblique, l'un des axes d'élasticité optique est toujours parallèle à la diagonale horizontale de la base ; il faut encore déterminer la direction des deux autres axes. J'ai employé, à cet effet, deux méthodes différentes :

Celle que j'appellerai la *première*, consistait à coller deux cristaux par une face quelconque parallèle à la diagonale horizontale de la base rhombe, en ayant soin, d'ailleurs, de les placer dans une situation inverse. On arrive à un ajustement exact, en faisant jouer par réflexion la lumière sur les faces, qui doivent rester parallèles malgré ce retournement, ou en s'assurant que les faces parallèles à cette diagonale font partie d'une seule et même zone dans les deux parties du groupe artificiellement hémitrope.

Lorsque les faces juxtaposées sont planes et que le ciment qui les réunit est mou, il n'est pas difficile d'avoir une coïncidence à peu près parfaite. J'employais comme ciment du baume de Canada, qui durcissait ensuite par une longue exposition à l'air, ou une solution très-épaisse de gomme arabique. Cette dernière réunit très-fortement certains cristaux, les sels efflorescents par exemple, qu'on collerait mal avec du baume de Canada.

Dans le groupe hémitrope, je taillais une plaque à faces parallèles, normales d'ailleurs à la diagonale horizontale commune des bases rhombes. On travaille ces plaques à

l'eau si l'on a employé du baume, à l'alcool si l'on a employé la gomme. La plaque mi-partie contient dans son plan deux axes d'élasticité optique de chaque cristal, et il est bien évident que d'un cristal à l'autre les axes homologues font entre eux un angle double de leur inclinaison sur le plan d'hémitropie artificielle.

J'établissais donc la plaque, mi-partie normalement à un faisceau de lumière polarisée parallèle, sur un appareil à peu près semblable à celui dont M. Biot (1) s'est servi pour étudier les couleurs développées par les lames cristallisées, et je cherchais l'angle que la lame avait décrit dans son propre plan lorsque la polarisation primitive cessait d'être troublée, d'abord dans la première moitié de la plaque, ensuite dans la seconde.

Ce procédé paraît assez exact lorsqu'on multiplie les observations sur des plaques différentes. On peut vérifier la taille des cristaux au moyen du goniomètre; il est d'ailleurs évident que si les faces juxtaposées coïncident exactement, il faudrait un défaut de coupe notable pour produire une inexactitude appréciable dans le résultat.

L'autre procédé, que j'appellerai le *second*, n'est applicable que quand le plan des axes optiques est perpendiculaire à la diagonale horizontale de la base. C'est à peu près celui qu'a employé M. Miller pour des recherches insérées aux tomes V et VII des *Transactions de Cambridge*.

Parmi les faces du cristal, j'en cherchais deux parallèles entre elles et normales au plan des axes optiques, au travers desquelles on pût apercevoir, dans la lumière polarisée convergente, au moins l'un des systèmes d'anneaux. Si de telles faces n'existaient pas, j'en taillais artificiellement, en ayant soin de ménager quelques faces naturelles, afin de déterminer exactement la position des premières, au moyen du

(1) *Précis élémentaire de Physique expérimentale*, 3e édit., tome II, page 475, et *Pl.* VIII, *fig.* 2.

goniomètre ; je mesurais ensuite l'inclinaison apparente de chaque axe optique sur la normale à ces faces artificielles ou naturelles par le moyen suivant:

Je fixais la plaque sur le goniomètre de Wollaston avec un peu de cire molle, de telle manière que son plan fût perpendiculaire à la branche du support qui peut prendre un mouvement de rotation autour de son axe parallèle au limbe. L'ajustement est exact quand une image réfléchie reste immobile pendant cette rotation. Établissant ensuite le plan des axes optiques parallèle au plan du limbe, j'observe les anneaux, en faisant coïncider leur centre avec un signal très-éloigné vu directement, puis je tourne la plaque de 180 degrés dans son propre plan, et je ramène le centre des anneaux à coïncider avec le même signal. Le limbe a tourné, entre ces deux positions, du double de l'angle que l'axe optique fait avec la normale. Pour viser ainsi au centre des anneaux, il est bon de placer le plan de polarisation d'abord parallèlement au plan des axes optiques, puis à 45 degrés de ce plan.

L'inclinaison apparente des axes optiques sur la normale à la face d'émergence une fois mesurée, il sera facile de calculer leur inclinaison réelle intérieure, pourvu qu'on ait déterminé préalablement l'indice de réfraction convenable, c'est-à-dire l'indice d'un rayon quelconque dirigé et polarisé dans le plan des axes optiques eux-mêmes.

L'inclinaison réelle des axes optiques sur les normales à une ou à deux faces de position connue, une fois déterminée, la direction de leur bissectrice par rapport à ces normales s'ensuit, et la situation des axes d'élasticité optique se trouve complétement définie à l'intérieur du cristal.

Cette seconde méthode nécessite donc des mesures assez multipliées; chacune d'elles comporte une erreur, et la première méthode, d'ailleurs plus générale, me paraît susceptible d'une plus grande exactitude.

J'ai toujours déterminé le caractère optique de la bissec-

trice dans les cristaux à deux axes en opérant sur des plaques artificielles à très-peu près normales à cette ligne, ou qui lui étaient parallèles et en même temps normales ou parallèles au plan des axes optiques.

Dans le premier cas, la plaque contient dans son plan l'axe de moyenne élasticité optique B, et l'un des axes A ou C. Si l'on trouve la plus grande élasticité dans le sens de B, l'axe de plus petite élasticité ne peut être que C. La bissectrice coïncide donc avec l'axe de plus grande élasticité A. Si l'on trouve, au contraire, la plus petite élasticité dans la direction de B, l'axe de plus grande élasticité ne peut être que A; la bissectrice coïncide avec l'axe de plus petite élasticité C.

Cette bissectrice est contenue dans le plan même des deux autres espèces de plaques; on lui trouvera donc immédiatement son caractère propre.

Pour déterminer dans ces plaques le caractère des axes d'élasticité optique qu'elles contiennent, je les superposais à des lames de quartz, elles-mêmes parallèles à leur axe, placées, comme je l'ai déjà indiqué, dans un faisceau de lumière polarisée parallèle. On trouvera toujours l'épaisseur convenable pour leur faire développer des couleurs par compensation, si l'on fait usage des lames légèrement prismatiques recommandées par M. Biot; et l'axe de la plaque parallèle à l'axe optique du quartz sera toujours celui de plus grande élasticité optique.

J'ai fait l'application des méthodes expérimentales que je viens de rappeler à divers groupes de substances isomorphes choisies dans les différents systèmes cristallins; j'exposerai immédiatement les résultats de ces expériences, me réservant d'en tirer ensuite quelques conséquences.

CRISTAUX A UN SEUL AXE OPTIQUE.

SYSTÈME PRISMATIQUE DROIT A BASE CARRÉE.

Biphosphate de potasse — d'ammoniaque.
Biarséniate de potasse — d'ammoniaque.

$$BO\,R^2O^5 + 2H^2O.$$

Le biphosphate de potasse était cristallisé en prismes carrés $\{001\}$, surmontés de l'octaèdre $\{011\}$ (1) reposant sur les arêtes de la base; l'angle compris entre deux faces contiguës de cet octaèdre est de 122° 16′. Les trois autres sels présentaient un octaèdre $\{oxy\}$ très-allongé, dont les faces reposent, comme celles du précédent, sur les arêtes de la base du prisme carré; la courbure prononcée des faces de cet octaèdre donnait à l'extrémité des cristaux une forme un peu aciculaire, ils se terminaient par l'octaèdre $\{011\}$ d'environ 122° 10′.

Tous ces cristaux, dont la dimension transversale était de 2 à 3 millimètres, pouvaient se tailler en prismes plus ou moins parfaits.

	ANGLES réfringents	DÉVIATION MINIMUM		INDICES	
		ordinaire.	extraordin.	ordinaire.	extraordin.
Biphosphate de potasse	45° 37′	26° 2′	23° 58′	1.510	1.472
	39.33	21.29	19.44	1.505	1.465
" d'ammoniaq.	47.55	27. 8	25.48	1.512	1.479
	35.51	21.10	19.19	1.519	1.476
Biarséniate de potasse.	39.33	25.48	23.10	1.596	1.538
	39.11	25. 5	22.42	1.587	1.534
" d'ammoniaq.	30.18	34. 0	30.32	1.579	1.525
	38.46	24.19	21.58	1,576	1.523

(1) J'emploierai habituellement, dans ce Mémoire, les notations cristallographiques exposées dans le *Traité de Cristallographie* de M. Miller. (Bachelier, 1842, in-8°.)

Dans ces quatre sels, dont M. Mitscherlich a démontré l'isomorphisme, l'axe optique est donc celui de plus grande élasticité; l'observation des anneaux conduit au même résultat.

Chlorures doubles de cuivre et de potassium — de cuivre et d'ammonium.

$$B\,Cl, Cu\,Cl + 2\,H^2\,O.$$

Ces chlorures se présentent en octaèdres à base carrée $\{111\}$, tronquée sur les angles latéraux par les faces du prisme carré $\{001\}$; le sel double de potassium n'est pas nettement cristallisé, celui d'ammonium montre en outre de petites facettes de l'octaèdre $\{021\}$ reposant sur les arêtes de la base du prisme : deux faces contiguës de l'octaèdre $\{111\}$ comprennent un angle de 118° 18′.

Dans ces deux sels, l'axe optique est celui de plus grande élasticité, la puissance biréfringente est presque égale.

J'ai seulement mesuré les indices du sel ammoniacal.

ANGLE RÉFRINGENT.	DÉVIATION MINIMUM		INDICES	
	ordinaire.	extraordinaire.	ordinaire.	extraordinaire.
39°	28°.15	27°.20	1,744	1,724

Le petit nombre de substances isomorphes que j'ai observées jusqu'ici dans la classe très-peu étendue des prismes droits à base carrée possède donc des propriétés optiques analogues sous une forme géométrique semblable.

SYSTÈME RHOMBOÉDRIQUE OU HEXAGONAL.

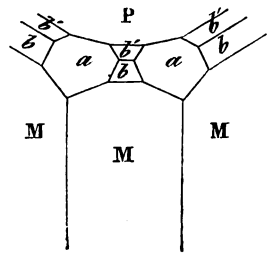
Chaux carbonatée, $CaOCO^2$.
Azotate de soude, $NaOAz^2O^5$.
Sulfate de potasse? $KOSO^3$.

Le spath calcaire cristallisé en rhomboèdre de 105 degrés, et l'azotate de soude en rhomboèdre de 106°30′ possèdent, comme on sait, l'un et l'autre un axe optique qui est celui de plus grande élasticité, et un pouvoir biréfringent très-énergique et peu différent. Le sulfate de potasse, dont la forme prismatique se rapproche de celle de l'arragonite (1), ne s'éloigne peut-être pas non plus beaucoup du spath calcaire sous sa forme hexagonale (2). J'ai mesuré ses constantes optiques.

ANGLES DES PRISMES.	DÉVIATION MINIMUM		INDICES	
	ordinaire.	extraordinaire.	ordinaire.	extraordinaire.
° ′	° ′	° ′		
32.13	16.42	17. 0	1,493	1,501
53. 5	30.33	31.13	1,493	1,502

(1) J.-Fr.-L. HAUSSMANN, *Poggendorff Annalen*, t. LXXXIII, p. 572.

(2) L'isomorphisme du sulfate hexagonal de potasse et de la chaux carbonatée rhomboédrique est loin d'être démontré. Cependant j'ai obtenu quelques prismes hexaèdres du sulfate modifiés sur leurs arêtes par un rang de facettes *b* inclinées entre elles de 49° 20′, et par conséquent sur la base P de 123°25′ (l'observation directe, moins exacte à cause de l'irrégularité des faces M et P, a donné 122°57′ et 123°32′), par un second rang *b′* incliné sur



Les prismes sur lesquels j'ai fait ces déterminations avaient été taillés dans des cristaux réguliers, mais un peu nébuleux.

Dans le sulfate de potasse hexagonal, l'axe optique est donc celui de plus petite élasticité, propriété vérifiée d'ailleurs par l'observation des anneaux.

Hyposulfate de chaux — de strontiane — de plomb.

$$BOS^2O^5 + 4H^2O.$$

J'ai obtenu l'hyposulfate de chaux en cristaux épais de forme hexagonale, et portant sur tout leur contour un biseau d'environ 120 degrés; celui de strontiane est en lames généralement plus minces, bordées par un biseau du même genre, dont l'angle est d'environ 119°54′. Cette mesure est d'ailleurs assez incertaine, parce que les faces latérales sont légèrement striées.

Deux cristallisations d'hyposulfate de plomb différaient un peu par leurs formes.

La première était en lames hexagonales minces, à pans inégaux de deux en deux, et dont les arêtes latérales étaient remplacées de deux en deux par un double rang de facettes faisant des angles de 139°50′ et de 120 degrés avec la base inférieure et supérieure. Les autres cristaux étaient fort épais, et toutes les arêtes latérales inférieures et supérieures portaient les mêmes facettes, auxquelles s'en joignaient d'autres faisant, avec les mêmes bases, des angles de 130°15′ et de 105°50′.

Ces divers systèmes de facettes conduiraient donc, soit à des rhomboèdres, soit à des isoscéloèdres birhomboédriques,

---

la même base d'environ 142°29′, modifiés enfin sur les angles par des facettes *a* inclinées sur cette base de 127°18′.

Ces formes se dérivent très-simplement les unes des autres, puisque *b*, *a*, *b* d'abord, et ensuite *b*′, *a*, M font partie d'une même zone.

Si les faces *a* composent une forme birhomboédrique, son axe de figure serait les $\frac{4}{3}$ de l'axe de figure d'un rhomboèdre de 105°10′.

dont les axes principaux sont entre eux comme les nombres $2, 1, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}$.

Il est impossible de mesurer directement les indices de réfraction de ces trois sels, mais on observe facilement les anneaux circulaires au travers de leurs bases naturelles. L'axe optique de l'hyposulfate de chaux est celui de plus grande élasticité, comme l'axe optique de l'hyposulfate de strontiane; l'axe optique de l'hyposulfate de plomb est celui de plus petite élasticité.

CRISTAUX A DEUX AXES OPTIQUES.

SYSTÈME PRISMATIQUE DROIT A BASE RHOMBE.

Sulfate de magnésie — de zinc.
Chromate de magnésie.
$BO\,RO^3 + 7\,H^2O$.

Tous ces sels étaient cristallisés en prisme rhomboïdal droit d'environ 90° 38′ avec une face tangente à l'arête aiguë de 89° 22′, parallèle à un clivage facile; ils portaient seulement au sommet les faces d'un octaèdre à base rhombe de 127° 22′ et 126° 48′, reposant sur les arêtes horizontales du prisme, rarement des faces tangentes aux arêtes obtuses de cet octaèdre, qui se rencontrent sous l'angle d'environ 120 degrés.

Le plan des axes optiques est parallèle à la base rhombe, la bissectrice parallèle à la grande diagonale de cette base. Si donc on plaçait verticalement les faces du prisme de 120 et 60 degrés qui tronquent les arêtes obtuses de l'octaèdre, le clivage facile devenant parallèle à la nouvelle base, le plan des axes optiques serait parallèle à la grande diagonale de cette nouvelle base rhombe et à la hauteur du prisme, la bissectrice parallèle à cette hauteur.

J'ai mesuré l'angle apparent des axes optiques vus au travers des faces parallèles au clivage facile, et les indices nécessaires pour en conclure l'angle réel intérieur.

Mesure des angles compris entre les axes.

	ANGLES des prismes.	DÉVIATIONS minimum.	INDICES correspondants.
Sulfate de magnésie.....	55°.22′	30°. 0′	1,459
	49. 4	25 15	1,454
Sulfate de zinc.....	51. 6	28.27	1,483
	42.30	22.43	1,486

Mesure des indices.

	ANGLE apparent.	ANGLE réel intérieur.
Sulfate de magnésie.....	56°.56′	38°.14′
Sulfate de zinc..	64.18	44. 2

La ligne bissectrice est l'axe de plus grande élasticité dans les sulfates et dans le chromate.

Azote de potasse, $KOAz^2O^5$,

Arragonite, *Plomb carbonaté* } $BOCO^2$.

L'azotate de potasse cristallise, d'après M. Miller, en prisme rhomboïdal droit de 118° 50′ tronqué par des faces tangentes sur ses arêtes aiguës et obtuses, et portant au sommet plusieurs faces parallèles à la petite diagonale de la base, avec les faces d'un octaèdre à base rhombe de 91° 46′ et 131° 22′ reposant sur les arêtes de cette base.

Le plan des axes optiques est parallèle à la grande diagonale de la base et à la hauteur du prisme, la bissectrice est parallèle à cette hauteur.

M. Miller a déterminé également les trois constantes optiques de l'azotate de potasse et l'angle compris entre ses axes (1); il a trouvé les constantes a, b, c inversement

(1) *Annales de Poggendorff*, tome L, page 376.

proportionnelles aux nombres 1,333, 1,5046, 1,5052, et la bissectrice est l'axe de plus grande élasticité. Ce résultat se vérifie d'ailleurs par les moyens de compensation ordinaires.

L'arragonite cristallise en prisme rhomboïdal droit de 116° 16′ tronqué par des faces tangentes aux arêtes aiguës, portant au sommet plusieurs faces parallèles à la petite diagonale de la base rhombe, avec les faces d'un octaèdre de 93° 30′ et 129° 37′ reposant sur les arêtes de cette base. Le plan des axes optiques est parallèle à la grande diagonale de la base et à la hauteur du prisme; la bissectrice est parallèle à cette hauteur.

Les trois constantes optiques de l'arragonite ont été déterminées par Rudberg (1) et paraissent un peu variables, suivant les échantillons; la bissectrice est l'axe de plus grande élasticité.

Je n'avais pas à ma disposition d'échantillons de strontiane carbonatée assez parfaits pour se prêter à l'observation. Quant à la baryte carbonatée et à la barytocalcite en prisme droit, j'en ai travaillé plus de vingt cristaux d'échantillons différents, en très-beaux pseudo-isoscéloèdres, sans en trouver un seul qui ne montrât au moins six plages orientées différemment, et dont les lignes de séparation aboutissaient au milieu des côtés de l'hexagone; chacune de ces plages se composant elle-même de milliers de lames hémitropes qui détruisent entièrement la régularité des courbes isochromatiques. Le plomb carbonaté était cristallisé en prismes de 117° 13′, tronqué par des faces tangentes aux arêtes aiguës, portant au sommet deux faces parallèles à la petite diagonale de la base, avec les faces d'un octaèdre de 92° 19′ et 130 degrés reposant sur les arêtes de cette base.

Le plan des axes optiques est parallèle à la petite diagonale de la base rhombe et à la hauteur du prisme; la bissectrice est parallèle à cette hauteur.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, tome XLVIII, page 225.

L'angle extérieur des axes optiques est, d'après le Dr Brewster, de 5° 15′; la bissectrice est l'axe de plus grande élasticité.

On voit que la chaux carbonatée et le plomb carbonaté, non-seulement isomorphes, mais capables de s'unir par cristallisation, soit sous la forme prismatique (1), soit sous la forme rhomboédrique (2), ont leurs axes optiques dans des plans rectangulaires avec une bissectrice de même caractère optique. L'azotate de potasse se rapproche de l'arragonite.

Sulfates de baryte — de strontiane — de plomb. Anhydrite?

$BO\,SO^3$.

Les sulfates de baryte, de strontiane et de plomb sont bien manifestement isomorphes; et, si l'on adopte pour forme primitive le prisme rhomboïdal droit déterminé par les clivages, on trouve que le plan des axes optiques est parallèle à la hauteur du prisme et à la petite diagonale de la base, et la bissectrice parallèle à cette petite diagonale.

J'ai observé les anneaux sur des plaques de sulfate de baryte et de strontiane, taillées tangentiellement aux arêtes obtuses des prismes de 101° 42′ et 104 degrés. Je les ai aussi aperçus très-nettement sur un cristal de plomb sulfaté, au travers des troncatures qui remplacent la base par un biseau de 135° 16′ (a^4 Lévy et Dufrénoy), dont l'arête est parallèle à la grande diagonale de cette base.

Ces cristaux, venant de Leadhills, sont petits et striés; ils ne portent que les troncatures qu'on vient de citer, et les faces du prisme de 103° 40′.

Les stries empêchent qu'on puisse prendre aucune mesure.

(1) Les arragonites plombifères de Tarnowitz contiennent jusqu'à 0,0386 de plomb carbonaté. (*Annales de Poggendorff*, tome XLVII, page 497.)

(2) La plombocalcite cristallisée, comme le spath calcaire, en rhomboèdre de 104° 53′ (Brewster), contient 0,078 de plomb carbonaté. (*Edimburg Journal of Sciences*, tome VI, page 79.)

Je me suis assuré, en taillant sur un de ces cristaux des faces parallèles à la base rhombe de 103° 40′, que la ligne bissectrice est l'axe de plus petite élasticité dans les cristaux de sulfate de plomb, comme dans les cristaux de sulfate de baryte et de strontiane.

Ces trois sulfates isomorphes ont donc le même caractère optique.

Les formes de l'anhydrite diffèrent, généralement, de celles des sulfates précédents. De petites quantités de sulfate de chaux peuvent cependant s'allier, par cristallisation, au sulfate de baryte et de strontiane, et M. Haussmann a examiné des cristaux d'anhydrite qui se rapprochent beaucoup des formes de la strontiane sulfatée (1).

Si l'on met en parallèle les faces que l'on peut considérer comme homologues, on rapportera l'anhydrite à un prisme rhomboïdal droit de 98° 54′, avec un clivage très-facile parallèle à la base, un second, également très-facile, tangent à l'arête verticale obtuse, et un troisième moins facile, tangent à l'arête verticale aiguë. Ce prisme présentera diverses modifications, parmi lesquelles on distingue celles qui remplacent la base par un biseau de 105° 8′, dont l'arête est parallèle à la grande diagonale de cette base (a^2 du sulfate de strontiane, Lévy et Dufrénoy).

Le plan des axes optiques est parallèle à la hauteur du prisme et à la grande diagonale de sa base, la bissectrice parallèle à cette grande diagonale.

Les valeurs des trois constantes optiques a, b, c sont, d'après Miller (2), inversement proportionnelles aux nombres 1,571, 1,576, 1,614; l'angle intérieur des axes optiques est de 40° 37′, la bissectrice est donc l'axe de plus grande élasticité.

---

(1) *Annales de Poggendorff*, tome LXXXIII, page 572.
(2) *Annales de Poggendorff*, tome LV, page 525.

Sulfate de potasse. Chromate de potasse.

$BO\,RO^3$.

Ces deux substances étaient l'une et l'autre cristallisées en prismes striés longitudinalement, sur lesquels on pouvait cependant facilement reconnaître l'angle de 73° 30′; les extrémités portent les faces de l'octaèdre de 92° 30′ et de 112° 40′ environ planes et miroitantes, et les troncatures tangentes aux arêtes de cet octaèdre, qui se rencontrent, d'après M. Mitscherlich, sous l'angle de 120° 24′ pour le sulfate de potasse, de 120° 41′ pour le chromate.

Le plan des axes optiques est parallèle à la base rhombe, et la bissectrice parallèle à la grande diagonale de cette base; si donc on plaçait verticalement les faces des prismes de 120° 24′ et 120° 41′, qui tronquent les arêtes de l'octaèdre, le plan des axes optiques serait parallèle à la hauteur du prisme et à la grande diagonale de la nouvelle base, la bissectrice parallèle à cette grande diagonale.

On observe facilement les anneaux au travers d'une face artificielle, tangente à l'arête de 73° 30′, et l'on a trouvé ainsi l'angle apparent des axes optiques égal, pour le sulfate de potasse, à 100° 52′; pour le chromate, à 92° 20′.

La dispersion des axes optiques correspondants aux différentes couleurs, peu prononcées dans le sulfate, est assez forte dans le chromate, et les courbes isochromatiques sont orangées en dehors, verdâtres en dedans.

J'ai mesuré les indices de réfraction d'un rayon dirigé et polarisé dans le plan des axes optiques.

	ANGLES des prismes.	MINIMUM de déviation.	INDICES correspondants.
	° ′	° ′	
Sulfate de potasse.....	57. 4	34. 3	1,494
Chromate de potasse.....	52.16	46.20	1,722
	40. 3	32. 9	1,722

Il résulte de là que l'angle intérieur des axes optiques est de 66° 54′ pour le sulfate de potasse, de 49° 32′ pour le chromate.

Ce double résultat se vérifie, d'ailleurs, par des conséquences particulières.

On observe facilement les anneaux du sulfate de potasse au travers des faces du prisme de 73° 28′ et 112° 22′. Les axes font dans le premier cas un angle apparent de 45° 56′, dans le second cas un angle de 66° 52′.

Ces données suffisent pour calculer l'angle intérieur des axes optiques sans avoir besoin de déterminer l'indice de réfraction (1), et l'on trouve avec les mesures précédentes cet angle égal à 67° 20′ presque identique avec le premier.

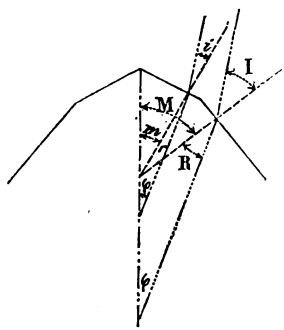
On observe également les anneaux du chromate de potasse au travers des faces du prisme de 73° 28′, ils ont le

---

(1) Soient

m le demi-angle compris entre les normales au premier couple de faces,
M le même angle pour le second couple,
φ le demi-angle intérieur des axes optiques,
r, R leur incidence intérieure sur les deux espèces de faces,
i, I les angles d'émergence correspondants,
θ, Θ les demi-angles apparents des axes optiques après cette émergence,
l l'indice de réfraction,

$$m = r + \varphi = i + \theta, \quad \mathrm{M} = \mathrm{R} + \varphi = \mathrm{I} + \Theta,$$
$$\sin(m - \theta) = l \sin(m - \varphi), \quad \sin(\mathrm{M} - \Theta) = l \sin(\mathrm{M} - \varphi);$$



vert en dehors, l'orangé en dedans, au moins en apparence; mais il est facile de reconnaître que les axes se sont croisés après l'émergence, et l'angle qu'ils comprennent ainsi entre eux a été trouvé égal à $4^\circ 7'$. Or, il résulte des données établies plus haut, que les axes optiques apparents doivent faire avec la normale aux faces d'émergence un angle de $55^\circ 13'$; mais ces normales ne font elles-mêmes avec la bissectrice qu'un angle de $53^\circ 16'$, les axes apparents se croisent donc du double de la différence ou de $3^\circ 54'$, angle assez approché de celui qu'a fourni l'observation directe.

La bissectrice des axes optiques est l'axe de plus petite élacticité pour le sulfate de potasse, celui de plus grande élasticité pour le chromate; résultat vérifié sur plusieurs plaques taillées en sens divers.

Lévotartrate et dextrotartrate de soude et de potasse. — Lévotartrate et dextrotartrate de soude et d'ammoniaque.

$$(\mathrm{Na\,O.} + \mathrm{R\,O})\,\mathrm{C^8\,H^8\,O^{10}} + 8\,\mathrm{H^2\,O}.$$

Ces sels, que l'obligeance de M. Pasteur m'a permis d'examiner, présentaient un intérêt particulier; car non-seulement un isomorphisme complet dans presque toutes les parties de leur forme n'empêche pas les lévo- et dextrotartrate de soude et d'ammoniaque de se séparer en cristallisant lorsqu'on les a mélangés; mais cette tendance suffit même

---

donc

$$\operatorname{tang}\left(\frac{M+m}{2}-\varphi\right)=\operatorname{tang}\frac{M-m}{2}\,\frac{\operatorname{tang}\left[\frac{M+m}{2}-(\theta+\Theta)\right]}{\operatorname{tang}\left[\frac{M-m}{2}+(\theta-\Theta)\right]}.$$

Dans le cas présent,

$$m=33^\circ 49',\quad M=53^\circ 17',\quad \theta=33^\circ 26',\quad \Theta=22^\circ 53',$$

$$\operatorname{tang}(43^\circ 33'-\varphi)=\operatorname{tang}9^\circ 44'\,\frac{\operatorname{tang}15^\circ 5'}{\operatorname{tang}15^\circ},\quad \varphi=33^\circ 40'.$$

pour dessocier les deux acides de droite et de gauche, préalablement combinés avec une énergie capable de développer une chaleur sensible.

Ces quatre sels cristallisent absolument de la même manière en prismes rhomboïdaux modifiés par de nombreuses facettes parallèlement à leur hauteur. On distingue parmi les plus nettes et les plus développées celles qui conduisent à un premier prisme rhomboïdal d'environ 100° 30′, à un second prisme rhomboïdal d'environ 135°, qui tronque les arêtes obtuses du premier, enfin celles du prisme rectangulaire, tangentes aux arêtes obtuses et aiguës de ces deux prismes.

Les lévotartrates et les dextrotartrates de soude et de potasse ont des propriétés optiques biréfringentes absolument identiques. Je m'en suis assuré de la manière suivante :

1°. Deux cristaux collés sur une même lame de verre par la même face et dans une situation parallèle, peuvent être ensuite taillés en prismes dans un sens quelconque; la réfraction sera identiquement la même.

2°. Il est impossible de découvrir la moindre différence entre les deux systèmes de courbes isochromatiques que montrent deux plaques d'égale épaisseur; tout est identique de part et d'autre, écartement, dispersion des axes optiques; mais on peut démontrer cette identité absolue par une épreuve encore plus décisive.

On sait que la bissectrice est normale à la base rhombe du prisme de 100° 30′. Or, si l'on taille deux plaques, l'une de lévotartrate, l'autre de dextrotartrate, en respectant cette face, et qu'on les superpose ensuite par les bases naturelles réunies par un peu de baume du Canada, on arrivera, après quelques tâtonnements, à mettre les cristaux dans un parallélisme parfait, et l'on verra, au travers du système complexe, un seul ensemble de courbes isochromatiques, comme dans une plaque simple d'une épaisseur égale à la somme des épaisseurs partielles. Rien n'est changé, ni à la

forme singulière des anneaux, ni à la disposition des couleurs.

M. Herschel a trouvé l'angle des axes optiques du dextrotartrate de soude et de potasse égal à 76 degrés pour les rayons rouges, à 56 degrés pour les violets, et l'indice de réfraction d'un rayon dirigé et polarisé dans le plan des axes optiques égal à 1,4929 pour les rayons rouges, à 1,4985 pour les rayons verts moyens. Les mêmes données s'appliqueraient donc au lévotartrate. En partant toutefois de ces données pour tailler des plaques de sel de Seignette perpendiculaires à l'axe optique des rayons moyens, il est facile de voir que l'inclinaison des axes est un peu plus grande que ne l'indique M. Herschel.

J'ai observé les courbes isochromatiques au travers de plusieurs plaques de l'un et de l'autre sel parallèles à la base rhombe, collées convenablement entre les hypoténuses de deux prismes rectangulaires isocèles en verre. Ce procédé rapproche à l'émergence les axes trop écartés pour qu'on puisse les apercevoir directement au travers d'une plaque à faces parallèles, et je me suis assuré ainsi que le plan des axes optiques est parallèle, dans l'un et dans l'autre sel, à la petite diagonale de la base rhombe.

La bissectrice est l'axe de plus grande élasticité (1).

Les propriétés optiques sont aussi complétement identiques entre le lévo- et le dextrotartrate de soude et d'am-

(1) Comme ce dernier résultat était contraire à une assertion du Dr Brewster, dont l'observation paraissait confirmée par d'autres physiciens, je détaillerai les moyens que j'ai employés pour le constater.

Trois plaques larges et épaisses de sel de Seignette ont été taillées dans de volumineux cristaux parfaitement purs, dont j'avais préalablement déterminé la forme, la première parallèlement à la base rhombe, les deux autres parallèlement aux faces du prisme rectangulaire qui s'y trouvaient très-développées ; ces plaques étaient toutes limitées latéralement par des faces naturelles qui ne permettaient aucune méprise dans les directions qu'il s'agissait de reconnaître.

J'ai déterminé sur la première la trace du plan des axes optiques, en observant les anneaux avec les prismes de verre rectangulaires, puis j'ai constaté que cette plaque, superposée à un quartz parallèle, développe des couleurs

moniaque, qu'entre le lévo- et le dextrotartrate de soude et de potasse; je m'en suis assuré par la répétition des mêmes épreuves. Les sels ammoniacaux diffèrent, au contraire, notablement des sels potassiques.

Dans le lévotartrate et le dextrotartrate de soude et d'ammoniaque, la bissectrice est encore parallèle à la hauteur du prisme rhomboïdal de 100°30′, mais le plan des axes optiques est parallèle à la grande diagonale de la base rhombe, perpendiculaire, par conséquent, au plan diagonal où seraient situés les axes optiques du sel potassique. Les axes optiques des différentes couleurs présentent une dispersion au moins égale à celle qu'a observée M. Herschel; l'écartement angulaire général est d'ailleurs moins considérable que dans les sels précédents, et l'on aperçoit facilement les courbes isochromatiques au travers d'une plaque normale à la bissectrice.

J'ai déterminé l'indice moyen d'un rayon dirigé et polarisé dans le plan des axes optiques et l'angle apparent de ces axes correspondants au rouge assez homogène que laissait passer un verre de cette couleur, et au violet qui traverse une solution concentrée de carbonate de cuivre ammoniacal, ces dernières observations n'étant pas d'ailleurs susceptibles d'une grande rigueur.

Détermination de l'indice moyen.

	ANGLES des prismes.	MINIMUM de déviation.	INDICES.
	° ′	° ′	
Lévotartrate.....	48.14	27 22	1,490
Dextrotartrate.....	39. 5	1,495	1,495

dans la lumière polarisée, quand le plan des axes optiques est perpendiculaire à l'axe du quartz; les autres plaques, toutes deux parallèles à la bissectrice, développent des couleurs par la même méthode, quand cette bissectrice est parallèle à l'axe de la lame de quartz.

Ces dernières expériences venaient d'ailleurs après beaucoup d'autres qui avaient toutes donné le même résultat.

Détermination de l'angle des axes optiques.

	APPARENT.	RÉEL.
Rayons rouges.....	100°	62°
Rayons violets.	70	46

La bissectrice est l'axe de plus grande élasticité.

SYSTÈME PRISMATIQUE OBLIQUE.

Acides dextrotartrique et lévotartrique.

$C^4H^4O^5, H^2O.$

Ces deux acides ont la forme décrite par M. Pasteur (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 56), et j'emploierai les mêmes lettres pour désigner les mêmes faces.

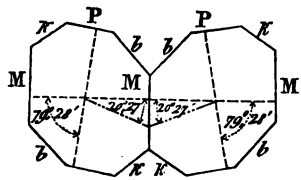
Leurs propriétés optiques biréfringentes sont absolument identiques, car on peut coller sur la même glace deux faces de clivage dans une position parallèle, et tailler des angles réfringents dans une direction quelconque; la double réfraction produite dans les deux cristaux est absolument identique.

La diagonale horizontale de la base est parallèle à la bissectrice de l'angle *obtus* des deux axes optiques, et le plan de ces derniers fait un angle de 20° 27′ avec la normale à la face M; il résulte de là qu'il est difficile d'apercevoir les anneaux au travers des faces naturelles, et surtout qu'on manque de moyen précis pour mesurer l'inclinaison réciproque des axes optiques.

On peut apercevoir les anneaux en collant une lame à faces parallèles taillées artificiellement dans une direction perpendiculaire à la diagonale horizontale de la base rhombe, entre deux prismes de verre équilatéraux orientés convenablement. J'ai trouvé ainsi l'angle obtus des axes optiques d'environ 120 degrés; mais il est évident que ce procédé ne comporte pas une grande exactitude.

J'ai déterminé la direction de la bissectrice par la première méthode, en composant artificiellement une plaque mi-partie hémitrope autour de la normale au plan de clivage, et ce moyen d'observation est ici d'autant plus précis, que le pouvoir biréfringent est plus considérable. Dix observations concordantes m'ont donné l'angle que j'ai rapporté plus haut, et qui est inscrit sur la figure.

La bissectrice est l'axe de plus grande élasticité.



Dextrotartrate et lévotartrate d'ammoniaque.

$C^4 H^4 O^5 Az^2 H^8 O.$

Ces deux sels présentent la forme décrite par M. Pasteur (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 3e série, t. XXVIII, p. 56), et j'emploierai les mêmes lettres pour désigner les mêmes faces.

Leurs propriétés optiques sont absolument identiques; on peut s'en assurer en collant deux cristaux sur une glace, par leurs faces de clivage ou par leurs faces M généralement assez nettes. Si les deux cristaux sont dans une position parallèle, les prismes, qu'on taillera d'une manière quelconque, auront exactement la même réfraction. On peut encore constater l'identité par une épreuve plus sensible. Un des axes optiques est, comme on le verra plus loin, presque normal au clivage facile; si donc on détache deux lames de clivage, l'une de dextrotartrate, l'autre de lévotartrate, qu'on les accole dans une direction parallèle, les anneaux se confondent complétement, et ce système agit comme une lame unique d'épaisseur totale égale à la somme des épaisseurs partielles.

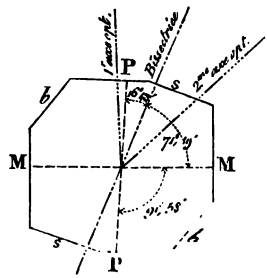
Le plan des axes optiques est normal à la diagonale horizontale de la base rhombe, et j'ai déterminé la direction de la bissectrice par la seconde méthode.

Détermination des indices de réfraction.

	ANGLES réfringents.	DÉVIATIONS minimum.	INDICES.
	° ′	° ′	
Dextrotartrate.....	39.27	22 51	1,534 (*)
Lévotartrate.....	40. 1	23.16	1,533

(*) M. Miller a trouvé pour le même sel (*Transanct. Phil. of Cambridge*, tome V), un indice différent. Il a mesuré la déviation minimum au travers des faces M et *b*, dont il évalue l'angle à 39° 53′, et la trouve égale à 25° 17′. J'ai opéré sur les mêmes faces légèrement polies et avec un angle de 39° 27′, j'ai trouvé la déviation ordinaire de 22° 51′, la déviation extraordinaire de 25° 1′. M. Miller paraît donc avoir pris par mégarde l'un des rayons pour l'autre.

Pour déterminer la position de la bissectrice, j'ai taillé une plaque dont les deux faces étaient parallèles à la diagonale horizontale de la base rhombe, et dont la normale faisait un angle de 18° 22′ avec la normale à P, de 79° 40′ avec la normale à M, l'angle compris entre ces dernières étant égal à 88° 2′. Je pouvais apercevoir les deux systèmes d'anneaux au travers de cette plaque, et j'ai trouvé les angles apparents que font avec la normale le premier et le second axe optique, respectivement égaux à 27° 3′ et 32° 32′, correspondants à des angles extérieurs de 17° 22′ et 20° 40′; l'angle intérieur de ces axes est donc de 38° 2′. Il résulte de là que la bissectrice est inclinée de 16° 43′ sur la normale à la face P, de 71° 19′ sur la normale à M.



La figure ci-jointe représente une coupe idéale dans le cristal, parallèlement au plan des axes optiques; on y a indiqué la direction des normales aux faces, celle des axes optiques, et de leur bissectrice.

Ce résultat est d'ailleurs susceptible de vérification, chacun des axes optiques faisant avec la bissectrice un angle de 19° 1′, le premier fait, avec la normale à P, un angle de 2° 18′ à l'intérieur, de 3° 31′ à l'extérieur.

Or, si l'on colle sur une glace deux lames de clivage parallèles à P, parallèlement entre elles, mais dans une situation inverse, on verra les anneaux propres à chacune d'elles et l'on trouvera les axes optiques correspondants inclinés dans l'air d'un angle égal à 6° 59′, presque double du précédent.

La bissectrice est l'axe de plus petite élasticité.

Phosphates et arséniates neutres de soude.

$$NaO\,Ph^2O^5 + 24H^2O.$$

Ces sels, dont M. Mitscherlich a décrit la forme (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIX, page 419), ont leurs axes optiques dans un plan normal à la diagonale horizontale de la base rhombe et paraissent avoir une complète identité de propriétés optiques.

Il est difficile de déterminer d'une manière précise la direction des axes optiques et les indices de réfraction, à cause de leur facile efflorescence; mais en collant deux cristaux, l'un de phosphate, l'autre d'arséniate, base à base, dans une position parallèle, on peut constater que la réfraction et la direction des axes d'élasticité optique ne varient pas de l'un à l'autre d'une manière appréciable.

On a collé également deux cristaux de phosphate et deux d'arséniate, base à base, dans une position hémitrope, et l'on a trouvé la bissectrice inclinée de 64° 35′ sur la normale à cette base P, et de 118° 7′ sur la normale à *d*, les normales à P et *d* faisant entre elles un angle de 53° 32′.

Ce résultat est peu différent de celui qu'avait trouvé M. Miller; du reste, la faiblesse extrême du pouvoir biréfringent rend tous les procédés d'expérimentation peu sensibles.

Sulfates doubles de potasse ou d'ammoniaque avec les sulfates de la série magnésienne.

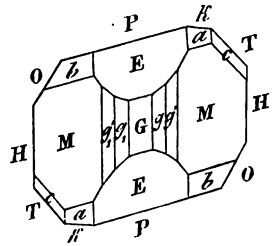
$$BO\,SO^3, Mg\,O\,SO^3 + 6\,H^2\,O.$$

Cette nombreuse famille de sels isomorphes est remarquable par la similitude presque complète des formes cristallines; je prendrai pour type le sulfate de manganèse et de potasse qui m'a présenté les faces les plus nombreuses.

La figure représente une projection orthogonale de la moitié des faces sur un plan normal à la diagonale horizontale de la base.

Les symboles des faces sont respectivement

- P (001), H (100), G (010), M (110), g' (120), g (130), O ($\bar{1}01$), K (101), T (201), E (011), b ($\bar{1}11$), a (111), (311).



Dans tous les sels de cette famille, le plan des axes optiques est normal à la diagonale horizontale de la base, et les axes d'élasticité sont à peu près dirigés de la même manière, leur bissectrice étant toujours comprise dans l'angle obtus des normales aux faces H et P, et assez rapprochée de la première. J'ai déterminé sa direction par la première ou par la seconde méthode, quelquefois par toutes les deux; mais comme la description répétée des mêmes opérations en-

traînerait de nombreuses redites, je conviendrai d'abord une fois pour toutes d'une notation littérale pour les angles, et je me bornerai ensuite à écrire la valeur numérique de ces lettres particulière à chaque expérience.

Premier procédé. — Les cristaux étant toujours accolés par leur base P,

α désignera l'angle obtus compris entre les normales aux faces H et P;

θ l'angle de la bissectrice avec la seconde de ces normales;

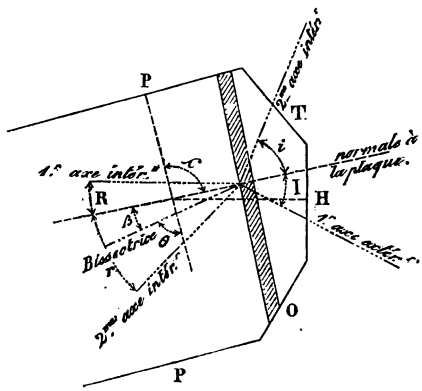
2φ l'inclinaison réciproque des bissectrices propres à chaque cristal;

$$\theta = 90^{\circ} + \varphi.$$

Second procédé. — La plaque artificielle parallèle à la diagonale horizontale de la base rhombe étant toujours taillée de manière que sa normale, voisine de la bissectrice, tombât dans l'angle obtus α, si la figure représente une coupe idéale dans le cristal perpendiculairement à la même diagonale de la base,

λ désignera l'angle compris entre la normale à la plaque artificielle, et la normale à la face P;

I, i, les angles que font respectivement avec la normale à la plaque les axes optiques, le premier dirigé de manière



à s'éloigner de la normale à P; le second, de manière à s'en rapprocher;

R, r, les angles intérieurs correspondants;

2ω l'angle intérieur des axes optiques;

β l'angle de leur bissectrice avec la normale à la plaque;

m l'indice de réfraction d'un rayon dirigé et polarisé dans le plan des axes optiques.

$$\sin R = \frac{1}{m}\sin I, \quad \sin r = \frac{1}{m}\sin i, \quad \omega = \frac{R+r}{2},$$

$$\beta = \omega - r = \frac{R-r}{2}, \quad \theta = \lambda - \beta = \lambda - \frac{R-r}{2}.$$

Détermination des indices m.

SULFATES DOUBLES	ANGLES des prismes.	DÉVIATIONS minimum.	INDICES.
	° ′	° ′	
De potasse et de manganèse.....	54.10	30.42	1,487
	50.29	28.11	1,487
De potasse et de nickel.....	44.45	34.37	1,492
	42.49	23. 1	1,489
De potasse et de cobalt.....	38.32	19.16	1,469
	35. 6	17.12	1,462
D'ammoniaque et de magnésie.....	58.56	34. 9	1,483
	39.17	20.31	1,476
D'ammoniaque et de nickel.....	50. 1	28.31	1,498
	46. 9	25.51	1,500
D'ammoniaque et de cobalt.....	54.35	31.37	1,491
	48.55	27.30	1,494
D'ammoniaque et de zinc.....	60.19	36.39	1,491
	49.47	27.57	1,491

Détermination de l'angle θ.

SULFATES DOUBLES	2φ	λ		i	R	r	2ω	β	$\theta = 90 + \varphi$	$\theta = \lambda - \beta$
De potasse et de manganèse...	18.42′	98.54′	37. 4′	42.20′	24. 2′	27. 4′	51. 6′	− 1.31′	99.21′	100.25′
De potasse et de nickel.....	15. 4	97.50	46.17	39. 7	29. 1	25. 3	54. 2	+ 1.54	97.32	96.56
De potasse et de cobalt.....	15.12	103.40	52.58	28.45	33. 1	19.10	52.11	+ 6.55	97.36	96.45
De potasse et de fer.....	"	"	"	"	"	"	"	"	(Miller.)	98.51
D'ammoniaque et de magnésie.	18. 2	92.11	28.47	51.49	18.59	32. 5	51. 4	− 6.33	99. 1	98 41
D'ammoniaque et de nickel...	24. 2	"	"	"	"	"	"	"	102. 1	"
D'ammoniaque et de cobalt....	24. 0	"	"	"	"	"	"	"	102. 0	"
D'ammoniaque et de zinc.....	20.16	"	"	"	"	"	"	"	100. 8	"

Le sulfate double de potasse et de cobalt présente un dichroïsme remarquable. Une plaque normale à la bissectrice, observée avec un prisme de Nichol, paraît d'une couleur de vin paille ou d'un rouge violacé, selon que le plan de polarisation est parallèle ou normal au plan des axes optiques. Une plaque parallèle à ce plan paraît également d'un rouge violacé ou d'un rose tirant sur l'orangé, selon que le plan de polarisation est successivement parallèle ou normal à la bissectrice.

Le sulfate double d'ammoniaque et de cobalt est très-faiblement dichroïque; les deux sels de nickel plus faiblement encore.

Dans tous ces sels, la bissectrice est l'axe de plus petite élasticité optique.

Trois ordres de faits résultent des expériences précédentes, et en présentent en quelque sorte le résumé.

On voit d'abord dans des groupes nombreux de substances géométriquement et chimiquement isomorphes une similitude de propriétés optiques, tout à fait comparable à la similitude de leurs formes cristallines; l'isomorphisme lui-même tolère dans les éléments géométriques des écarts à peu près du même ordre, et la concordance est telle qu'on devait l'attendre d'une différence spécifique de nature avec une identité de structure presque complète.

Tels sont, par exemple, les biarséniates et biphosphates de potasse et d'ammoniaque; les chlorures doubles de cuivre et de potassium, de cuivre et d'ammonium; les sulfates de zinc et de magnésie, le chromate de magnésie; les sulfates de baryte, de strontiane, de plomb; puis le phosphate et l'arséniate neutre de soude; et le groupe nombreux de sels doubles formés par l'union des sulfates de potasse ou d'ammoniaque, avec presque tous les oxydes de la famille magnésienne.

La presque identité de propriétés optiques est surtout remarquable dans ces derniers sels réductibles au prisme

oblique symétrique. Non-seulement, en effet, les valeurs des trois élasticités principales conservent à peu près le même rapport, mais les axes d'élasticité homologues ont presque la même direction dans le cristal, et cependant cette direction n'est pas ici une conséquence forcée de la symétrie géométrique.

Les exceptions ne tardent pas ensuite à se manifester, et l'on arrive aux lévo- et aux dextrotartrates. Ces sels sont incomplétement isomorphes géométriquement, puisqu'ils présentent l'hémiédrie non superposable; ils ne le sont pas davantage chimiquement, puisque la même composition élémentaire ne les empêche pas de se combiner avec dégagement de chaleur, en proportion définie, pour former un composé différent de chacun d'eux, par sa figure spéciale, par une composition et des propriétés chimiques particulières : or ces lévo- et ces dextrotartrates non isomorphes présentent une identité complète, absolue, de propriétés biréfringentes.

On trouve enfin une troisième classe de composés, isomorphes géométriquement par la similitude parfaite de leurs formes, isomorphes chimiquement par leur composition élémentaire, par leurs affections chimiques, par leur aptitude à s'allier en cristallisant, qui possèdent néanmoins des propriétés optiques tout à fait opposées.

C'est ainsi qu'on a vu, dans les hyposulfates de chaux, de strontiane, de plomb, l'axe unique de double réfraction devenir une direction tantôt de plus grande, tantôt de plus petite élasticité optique, l'axe d'élasticité moyenne situé de la même manière dans le chromate et le sulfate de potasse, mais l'axe de plus petite et de plus grande élasticité faire un échange de directions réciproque; enfin dans l'arragonite et le plomb carbonaté, le même échange se faire entre les axes de plus petite et de moyenne élasticité, tandis que l'axe de plus grande élasticité demeure dans une direction invariable.

Le tartrate double de soude et de potasse, celui de soude et d'ammoniaque, montrent les mêmes différences rendues encore plus frappantes par la dispersion très-particulière des axes optiques propres aux différentes couleurs. Toutes les remarquables propriétés signalées par M. Herschel dans le sel de Seignette potassique se trouvent dans ce qu'on peut appeler le sel de Seignette ammoniacal. Écartement des axes optiques presque le même, dispersion au moins égale des axes différemment colorés, et par conséquent même confusion de couleurs, même déformation des courbes isochromatiques; tout est semblable de part et d'autre, mais les axes optiques sont ouverts dans deux plans diamétraux rectangulaires.

Il est donc bien constaté que l'élasticité du milieu éthéré se présentera dans certaines substances isomorphes avec une inversion complète de grandeur relative, suivant les mêmes directions. Or, comme cette élasticité prend dans les cristaux des valeurs inégales, en sens divers, sous l'empire des forces émanées du réseau moléculaire, les résultantes qui s'exercent suivant ces directions doivent présenter la même inversion de grandeur, sans que les formes éprouvent d'ailleurs aucune altération bien essentielle dans leurs angles et dans la disposition de leurs faces.

Si cette espèce de mobilité des propriétés optiques dans une même enveloppe géométrique avait besoin d'autres preuves, on les trouverait sans doute dans les singuliers phénomènes que présentent les alliages cristallins des substances isomorphes douées de ces propriétés optiques opposées.

Cristaux mixtes d'hyposulfate de strontiane et de plomb.

J'ai d'abord fait cristalliser l'hyposulfate de strontiane, dont l'axe optique est celui de plus grande élasticité, mélangé en proportion variable et progressivement croissante avec l'hyposulfate de plomb dont l'axe optique est celui de

plus petite élasticité; ou bien, en d'autres termes, j'allie l'hyposulfate de strontiane où le rayon ordinaire est toujours plus réfracté que le rayon extraordinaire, à l'hyposulfate de plomb qui produit un effet inverse.

Les anneaux circulaires qui se manifestent à la lumière polarisée convergente, vont d'abord en s'élargissant dans les cristaux mixtes, à cause de l'affaiblissement de l'énergie biréfringente par la combinaison des propriétés optiques opposées, et se resserrent ensuite lorsque cette énergie reparaît avec un signe contraire, de sorte qu'il n'est pas difficile de rencontrer, dans la série des sels à deux bases, des cristaux où le pouvoir biréfringent est à peu près égal en valeur absolue, et dont l'axe optique est tantôt celui de plus grande, tantôt celui de plus petite élasticité, où les rayons ordinaire et extraordinaire ont fait, par conséquent, un échange mutuel de direction.

Mais, puisque le passage d'un caractère optique au caractère opposé paraît se faire graduellement et d'une manière continue, on devait trouver des mélanges où la double réfraction s'annulerait, ou plutôt qui se comporteraient, pour une extrémité du spectre, comme l'hyposulfate de plomb, en réfractant le rayon ordinaire moins que le rayon extraordinaire; pour l'autre extrémité, comme l'hyposulfate de strontiane, en réfractant le rayon ordinaire plus que le rayon extraordinaire, et qui n'auraient pas de double réfraction pour la partie intermédiaire du spectre, les rayons ordinaire et extraordinaire demeurant réunis.

J'ai, en effet, après quelques tâtonnements, obtenu des cristaux qui montrent, sous le microscope polarisant d'Amici, un champ violacé, coupé d'une croix noire. Les anneaux sont tellement dilatés par l'anéantissement presque complet de l'énergie biréfringente, que le microscope n'embrasse pas le second anneau obscur. Mais comme le champ du premier anneau clair montre une teinte uniforme violette, au lieu du blanc du premier ordre, même quand

on fait usage de lumière blanche, il faut que tous les éléments de cette lumière, hormis le violet, viennent s'éteindre dans l'analyseur. Ils ont donc conservé leur polarisation primitive, et, par conséquent, n'ont pas subi de double réfraction.

D'autres cristaux montraient une couleur bleue au lieu d'une couleur violette; la proportion de l'hyposulfate de strontiane et de l'hyposulfate de plomb étant différente, une partie différente du spectre solaire échappait à la double réfraction.

Il sera intéressant de rechercher si, dans cette transformation des propriétés optiques, la dispersion des couleurs n'éprouve pas, dans le rayon ordinaire et dans le rayon extraordinaire, quelque inversion de sens ou de quantité; mais ces expériences exigent des cristaux purs et volumineux, j'ai dû les remettre à une autre époque.

Cristaux mixtes de sel de Seignette potassique et ammoniacal.

Le sulfate et le chromate de potasse s'allient également sous forme de cristaux très-nets, mais trop petits pour qu'on puisse facilement en étudier les propriétés optiques; il est, au contraire, facile de soumettre aux mêmes épreuves des cristaux mixtes où le sel de Seignette ammoniacal, dont les axes optiques sont ouverts et dispersés dans un certain plan diamétral, s'allient en proportion graduellement croissante au sel de Seignette potassique (1), dont les axes optiques sont ouverts et dispersés dans le plan diamétral rectangulaire. La double réfraction biaxiale et la forte dispersion des axes optiques différemment colorés donnent ici un caractère tout particulier aux phénomènes.

---

(1) Les cristaux complexes sont en général moins volumineux que les cristaux simples, et il faut avoir soin de maintenir la liqueur fortement ammoniacale pour éviter la précipitation du bitartrate potassique.

L'un des cristaux mixtes les plus complets, où les deux composants devaient

La distance angulaire des axes optiques propre au sel potassique, primitivement égale à 76 degrés, commence par diminuer en même temps que les axes rouges, d'abord plus écartés que les violets, s'en rapprochent, parce qu'ils marchent plus vite en se resserrant; ils finissent donc par les rejoindre. A ce moment, la dispersion des axes optiques différemment colorés s'annule, et avec elle les anomalies singulières de forme et de coloration signalées par M. Herschel dans les courbes isochromatiques.

Les axes optiques violets et rouges se séparent ensuite de nouveau; mais ces derniers, marchant toujours plus vite que les autres, sont alors les moins écartés; la dispersion

---

être à peu près en proportions atomiques, avait la forme suivante (les angles sont ceux compris entre les normales aux faces) :

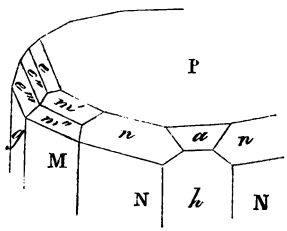
$$90^\circ = \frac{P}{h} = \frac{P}{N} = \frac{P}{M} = \frac{P}{g} = \text{etc.} \quad \frac{h}{g} = 90^\circ,$$

$$\frac{g}{M} = 50^\circ 19', \quad \frac{g}{N} = 67^\circ 28',$$

$$\frac{P}{e'} = 12^\circ 20', \quad \frac{P}{e''} = 23^\circ 37', \quad \frac{P}{e'''} = 41^\circ 10',$$

$$\frac{P}{m'} = 12^\circ 44', \quad \frac{P}{m''} = 31^\circ 10', \quad \frac{P}{a} = 14^\circ 46'.$$

On trouve encore deux autres prismes verticaux dont les faces μ et ν ont leurs normales respectivement inclinées sur la normale à g de 16° 50′ et de 31° 10′; m', n, h font partie d'une même zone, ainsi que m', e'', m'_1.



Les notations symboliques de toutes ces faces sont

h(100), g(010), P(001), μ(410), ν(210), M(110), N(120), e'(102), e''(101), e'''(201), m'(111), m''(331), a(012), n(121).

A : B : H :: 1,205 : 1 : 0,527.

est inverse de ce qu'elle était primitivement, bien qu'encore assez forte pour déformer notablement les anneaux, qui ont alors le rouge en dedans, le violet en dehors. Il arrive un moment où les axes rouges se rejoignent; le cristal n'a plus qu'un seul axe optique pour les rayons rouges, et pour les autres couleurs deux axes de plus en plus divergents jusqu'au violet; ces derniers sont encore séparés d'au moins 12 degrés dans leur plan d'écartement primitif.

A partir de ce moment, les axes optiques rouges s'écartent à leur tour, mais dans le plan diagonal perpendiculaire au premier, pendant que les violets continuent à se resserrer. Le cristal mixte tient alors du sel ammoniacal par la position des axes optiques rouges, du sel potassique par la position des axes optiques violets, et n'a qu'un seul axe pour les couleurs intermédiaires. Enfin, les axes optiques continuant toujours la même marche, à mesure que l'influence du sel ammoniacal domine davantage, les axes violets passent à la suite des rouges dans le plan normal à celui de leur écartement primitif, et finissent par faire dans ce plan un angle de 46 à 48 degrés, pendant que les rouges en font un d'environ 60 degrés. Le caractère optique du sel potassique a disparu peu à peu, pour faire place au caractère optique du sel ammoniacal.

Ces transformations successives qu'éprouve, dans les sels mixtes, le mode de dispersion des axes optiques différemment colorés, ne se font pas sans donner lieu à des distributions de couleurs fort bizarres dans les courbes isochromatiques, et à des déformations telles, qu'il est impossible d'y reconnaître leurs contours ordinaires; la confusion apparente est à peu près à son maximum, quand les axes rouges et violets, écartés dans deux plans rectangulaires, comprennent encore dans chaque couple un angle de 6 à 7 degrés. Cependant tout rentre à sa place, et les anneaux reprennent leur régularité accoutumée lorsqu'on emploie une lumière homogène, celle, par exemple, qui traverse

un verre rouge, un verre vert foncé, ou une solution concentrée de carbonate de cuivre ammoniacal.

La déformation des courbes isochromatiques est en outre accompagnée, lorsqu'on fait tourner l'analyseur, de certains changements de couleur remarquables vers la région centrale des anneaux.

On verra, par exemple, si le mouvement a lieu de gauche à droite, apparaître successivement dans le champ de l'analyseur des teintes rouges, jaunes, vertes, bleues, violettes, qui se succèdent à peu près comme les couleurs du spectre. Ces phénomènes ressemblent beaucoup à ceux qui résultent de la polarisation circulaire; on va voir cependant que ces effets sont encore, au moins en grande partie, une conséquence de la dispersion des axes optiques différemment colorés dans des plans différents.

Si l'on considère, en effet, un filet de lumière blanche qui a traversé le cristal, soit à l'état de rayon ordinaire, soit à l'état de rayon extraordinaire, sous une certaine inclinaison, chacune des couleurs élémentaires qui le composent sera polarisée à l'émergence dans un plan différent.

D'après la règle donnée par M. Biot, confirmée d'ailleurs par la théorie de Fresnel, ce plan de polarisation partage par moitié l'angle dièdre compris entre les plans qui passent par le rayon même et par chaque axe optique. Or ces derniers sont tous ici dirigés différemment pour les couleurs différentes; lors donc qu'on fera tourner l'analyseur, il arrêtera ou laissera passer, dans la lumière émergente de chaque point, des couleurs différentes, selon son orientation propre; et ces apparences rappelleront nécessairement les propriétés optiques du quartz, puisque toutes les couleurs élémentaires d'un rayon blanc, préalablement polarisées dans un même plan, sortent aussi de cette substance, polarisées chacune dans un plan particulier.

Si néanmoins les phénomènes de couleur que je viens de signaler en dernier lieu tenaient uniquement, dans les

tartrates, à la dispersion des axes optiques, ils devraient disparaître aussitôt qu'on éclaire la plaque normalement avec un faisceau de lumière complétement parallèle, polarisé dans l'un quelconque des plans diamétraux rectangulaires où gisent les axes optiques. La lumière incidente devant alors passer tout entière, soit dans le rayon ordinaire, soit dans le rayon extraordinaire, et cheminer parallèlement à la bissectrice commune à tous ces axes, son plan primitif de polarisation ne pourrait être modifié par la plaque cristallisée. C'est cependant ce qui n'arrive jamais complétement. Le développement de couleurs variables qui se manifeste, même dans ce cas, lorsqu'on fait tourner l'analyseur, tient-il seulement à des irrégularités de cristallisation devenues sensibles par l'extrême affaiblissement du pouvoir biréfringent dans la direction de la bissectrice, et analogues à celles qui ont été depuis longtemps reconnues dans les cristaux à un axe, par exemple dans les béryls? tient-il, au contraire, à la réapparition du pouvoir rotatoire moléculaire propre à ces tartrates, à cause du même affaiblissement de la double réfraction? Ce sont là des doutes qui ne peuvent être levés que par des expériences délicates, sur des cristaux volumineux d'une pureté parfaite. Je crois donc devoir réserver entièrement cette question pour l'avenir.

Les expériences détaillées dans ce Mémoire tendent à cette conclusion, que les causes mécaniques déterminantes de la forme géométrique sont d'un autre ordre que les causes mécaniques déterminantes des propriétés optiques biréfringentes, puisque cette forme demeure la même dans des groupes entiers de substances isomorphes, tandis que les propriétés optiques éprouvent, dans leurs éléments essentiels, non-seulement des modifications de quantité, mais une inversion complète de grandeur relative. Une même cause ne saurait se manifester en même temps par des effets géométriques semblables et par des effets optiques opposés.

Les rapports si remarquables découverts par le docteur Brewster et les physiciens qui l'ont suivi, entre les propriétés optiques des cristaux et leurs types géométriques, pourraient bien être, effectivement, un simple résultat de symétrie. Nous n'avons, il est vrai, aucune notion certaine sur les relations réciproques de l'agent lumineux et de la matière pondérable; mais il est assez évident que, dans tout réseau moléculaire constitué avec des conditions d'arrangement régulier, par rapport à certaines directions, les résultantes générales des forces partielles émanées de chaque molécule s'exerceront elles-mêmes, quelles que soient d'ailleurs leur nature propre et leurs causes premières, suivant ces mêmes directions, devenues ainsi des axes de symétrie pour tous les phénomènes physiques qui dépendent de ces forces. Le caractère de coordination semblable, empreint dans des propriétés d'ailleurs très-diverses, dans la forme géométrique, les caractères optiques, thermiques, etc., ne prouvera donc nullement l'identité des forces elles-mêmes, mais seulement l'identité de direction de leurs résultantes. Pour l'identité des forces, il faudrait quelque chose de plus: leurs effets suivant ces directions obligées, devraient au moins conserver entre eux le même ordre de grandeur relative; or c'est le contraire qui vient de se manifester pour la lumière, et l'on trouve des différences du même genre pour la chaleur, l'électricité, le magnétisme, pour tous les agents physiques en un mot, lorsqu'on peut soumettre les cristaux à des épreuves assez précises et assez variées.

La manière dont les milieux complexes, formés par l'alliance cristalline de deux substances isomorphes, doués de caractères optiques opposés, se comportent avec la lumière, atteste un mode d'agrégation interne uniforme et continu, une homogénéité de structure tout aussi parfaite que celle des éléments qui les composent. Il paraît donc infiniment probable que cette union, où chacun des principes consti-

tuants dépouille, par une concession mutuelle et graduée, une partie de ses qualités individuelles, pour former un tout capable d'agir à son tour à la manière d'un système simple, se fait au sein même de la molécule cristalline, entre des parties élémentaires d'un ordre moins grossier que celles dont est formé le cristal sensible. Cette voie d'induction nous amènerait donc, ainsi que plusieurs autres, à concevoir les cristaux comme des édifices complexes constitués par des systèmes moléculaires d'ordres différents. Il s'agirait de découvrir quels termes divers de cette série ascendante produisent les conditions déterminantes de l'isomorphisme et de chaque propriété physique; mais toute spéculation est au moins prématurée dans un sujet où l'induction la plus naturelle a presque toujours été un guide infidèle. J'arriverai donc immédiatement à des conséquences plus positives de ces expériences, en montrant qu'elles viennent donner la clef de certaines propriétés optiques des minéraux encore inexpliquées.

Les alliages cristallins de plusieurs combinaisons isomorphes, possédant des caractères optiques différents ou même tout à fait opposés, doivent avoir des représentants dans la minéralogie; peu de composés minéraux ont, en effet, des propriétés optiques absolument invariables dans leurs échantillons divers; il en est même qui présentent habituellement des différences énormes.

Je ne parle pas ici des irrégularités qui tiennent évidemment au défaut d'homogénéité du milieu cristallisé et qui se manifestent par des changements partiels de couleur, par des stries, des réflexions intérieures; sans même tenir compte de ces accidents, il est certain qu'une extrême variabilité des caractères optiques réguliers paraît en quelque sorte essentielle à plusieurs familles minérales dont tous les caractères sensibles attestent la structure homogène, et qui montrent une cristallisation continue aux

épreuves bien plus délicates de la lumière polarisée. Telles sont, par exemple, les topazes, où l'angle des axes optiques varie de 49 degrés, dans les cristaux jaunes du Brésil à 65 degrés, dans les cristaux bleus d'Aberdeen, et les micas, où cet écartement commence à o degré pour atteindre 45 degrés et même davantage (1). Or toutes ces anomalies se retrouvent dans les tartrates mixtes, puisque l'angle des axes optiques peut atteindre 76 degrés, passer par o degré, et même s'ouvrir de 60 degrés dans un plan normal au premier. J'ai donc reproduit artificiellement des cristaux en tout comparables à ceux des micas, et les caractères optiques s'accordent avec les notions chimiques pour nous représenter ces derniers comme formés par l'union cristalline de divers composés isomorphes. Ces expériences ne sont même en réalité qu'une démonstration synthétique des causes qui peuvent produire des minéraux optiquement et chimiquement variables, et elles nous autorisent à croire qu'on rencontrera dans la famille des micas, mieux étudiée, des variétés où le plan des axes optiques se trouvera dirigé suivant deux plans diamétraux rectangulaires (2).

L'analyse chimique n'a pas encore fait pour les topazes

---

(1) La forme des micas n'est jamais déterminable avec précision, et les analyses chimiques ne se laissent guère interpréter rationnellement. On peut donc regarder comme douteuse l'existence de deux espèces en prisme rhomboïdal droit et oblique.

Ces prismes auraient l'un et l'autre un angle d'environ 120 degrés, ils seraient l'un et l'autre clivables suivant leur base; mais, dans la forme oblique, aucune symétrie cristallographique n'oblige les axes optiques différemment colorés d'avoir une bissectrice unique, ni cette bissectrice d'être normale à la base. Une disposition aussi particulière serait au contraire purement fortuite et même exceptionnelle, tandis qu'elle a une raison d'être nécessaire dans la forme droite. Or il ne paraît pas qu'on ait signalé jusqu'ici aucune différence essentielle, à cet égard, entre les diverses variétés de micas. Cette circonstance suffit donc pour jeter du doute sur la division admise par beaucoup de minéralogistes.

(2) M. Biot a toujours vu dans les micas le plan des axes optiques paral-

ce qu'elle avait commencé pour les micas ; les épreuves physiques l'ont donc devancée : nul doute, cependant, que des recherches exactes ne constatent un jour des différences de composition accusées déjà par des différences de couleur. Il sera assurément très-curieux de voir se confirmer, l'un par l'autre, des moyens d'investigation aussi dissemblables, et il y aurait, au même point de vue, un grand intérêt à rechercher dans les arragonites plombifères le rapprochement et peut-être la dispersion des axes optiques que nos expériences synthétiques nous annoncent et nous apprennent à prévoir.

RECHERCHES SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES DISSOLUTIONS SALINES ;

PAR M. C.-C. PERSON,
Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Besançon.

Les travaux de M. Regnault ont montré qu'il y avait une relation intime entre la constitution des corps et leur chaleur spécifique ; que si, par exemple, la constitution du charbon ou du soufre venait à changer, il y avait aussitôt un changement corrélatif dans la capacité pour la chaleur. J'ai fait voir que ce changement était très-considérable quand les sels passaient de l'état solide à l'état liquide ; ici je me propose de suivre les variations de chaleur spécifique qui ont lieu quand on dissout les sels en différentes proportions dans l'eau.

lèle à la petite diagonale de la base rhombe (*Mémoires de l'Institut*, 1816, p. 275) ; et à l'époque où j'écrivais ce Mémoire, je ne connaissais pas d'autres expériences optiques suivies sur cette espèce minérale. J'ai trouvé depuis dans un travail très-étendu de M. B. Silliman Junior, qu'il a observé le plan des axes optiques parallèle à la grande diagonale dans quelques-unes des variétés désignées, par M. Dana, sous le nom de *Muscovite*. Les micas muscovites présentent, en général, un grand écartement des axes optiques. (*American Journal of Sciences*, etc., 2e série, tome X, mars 1850.)

J'indiquerai d'avance les principaux résultats de ce travail :

1°. La chaleur spécifique des dissolutions salines est toujours moindre que celle des composants; c'est-à-dire qu'il faut toujours moins de chaleur pour échauffer une dissolution, que pour échauffer séparément l'eau et le sel qui la composent. La différence peut être très-faible pour certaines proportions; mais on ne la voit pas changer de signe. On remarquera que cette relation simple s'observe seulement quand on considère le sel à l'état liquide : il n'y a plus de régularité, quand on suppose que le sel conserve dans la dissolution la chaleur spécifique propre à l'état solide.

2°. La réduction de chaleur spécifique n'est pas en rapport avec l'affinité. Il ne faut pas s'attendre à la trouver plus grande avec le chlorure calcique, qui a tant d'affinité pour l'eau, qu'avec tel autre sel qui en a très-peu.

3°. La diminution de chaleur spécifique n'a pas non plus de rapport avec la diminution de volume qui a lieu lors de la dissolution : elle peut être plus petite quand la contraction est plus grande, et *vice versâ*.

4°. Enfin ce travail fournit des résultats numériques qui peuvent être utiles dans des recherches ultérieures; par exemple, dans la mesure de la chaleur, qui devient latente lors de la dissolution des sels. Il est clair que cette chaleur ne peut pas se mesurer, si l'on ne connaît pas la chaleur spécifique des dissolutions salines.

J'ai employé pour ces recherches le calorimètre compensateur décrit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, tome XXVII, page 270. Environ 1 000 grammes de la dissolution étaient mis dans le calorimètre; on y introduisait une bouteille de laiton très-mince, pleine d'eau pure, à une température connue.

Soient

M le poids du liquide dans le calorimètre ;
C sa chaleur spécifique ;
T, T′ ses températures initiale et finale ;
m le poids du liquide dans la bouteille ;
c sa chaleur spécifique ;
t, t' ses températures initiale et finale ;
μ, ν les équivalents en eau du calorimètre et de la bouteille ; on a eu constamment $\mu = 10$;
a la chaleur reçue, $-a$ la chaleur perdue pendant l'expérience.

On a $$C = \frac{(mc+\nu)(t-t')+a}{M(T'-T)} - \frac{\mu}{M}.$$

On a pris pour unité la chaleur spécifique de l'eau entre o et 40 degrés. Je dois dire cependant que des expériences, faites dans le calorimètre plein lui-même d'eau pure, ont donné, entre ces limites, C = 1,0016.

Chaleur spécifique des dissolutions salines.

u r 1 sel.	M	T	T′	a	m	t	t'	ν	C
				Azotate de potasse.					
	gr	o	o	cal	gr	o	o	gr	
000	1093,0	0,599	4,096	15,6	133,66	35,95	4,10	2,20	0,9520
,000	1063,0	12,430	16,309	— 3,9	113,26	51,03	16,33	2,25	0,9541
,000	1083,0	13,004	16,408	8,0	142,79	40,10	16,43	2,10	0,9152
,000	1081,9	11,286	17,043	7,6	70,27	97,74	17,04	1,88	0,9192
,000	1152,5	18,732	22,624	— 7,1	114,50	56,10	22,62	2,20	0,8542
				Azotate de soude.					
,000	1093,0	5,850	20,319	0,0	114,25	61,15	20,35	2,25	0,9586
,000	1083,0	11,969	16,021	7,0	113,14	51,60	16,10	2,25	0,9184
,000	1103,0	11,856	15,781	— 5,2	113,26	51,10	15,80	2,25	0,9243
,000	1093,0	11,050	15,277	9,6	111,90	51,05	15,30	2,25	0,8682
,527	1052,4	0,501	3,860	13,0	148,55	36,70	3,90	2,07	0,7369

[Suite.] *Chaleur spécifique des dissolutions salines.*

EAU pour 1 de sel.	M	T	T′	*a*	*m*	*t*	*t′*	*v*	(
Azotate double de potasse et de soude. AzO^5KO, AzO^5NaO.									
20,000	1098,0 gr	16,315 °	20,713 °	— 0,6 cal	114,30 gr	61,15 °	20,75 °	2,20 gr	0,9
10,000	1105,0	14,932	18,903	— 1,2	114,40	54,10	18,90	2,20	0,9
5000	1157,0	14,131	18,274	0,0	114,56	54,20	18,30	2,20	0,8
Phosphate de soude. $PO^5(NaO)^2HO, 24HO$.									
20,000	1059,0	20,688	24,658	4,0	114,35	60,75	24,70	2,20	0,9
10,000	1085,0	21,958	25,758	— 0,6	114,40	60,70	25,80	2,20	0,9
5,000	1110,5	21,607	25,445	—10,3	113,46	60,70	25,50	2,20	0,9
Chlorure de calcium. $ClNa, 6HO$.									
18,100	1066,0	16,891	21,298	0,7	114,36	60,95	21,30	2,20	0,(
10,000	1070,0	17,834	21,493	6,9	113,40	53,90	21,50	2,20	0,(
3,640	1144,6	18,185	22,086	4,3	113,36	55,85	22,10	2,20	0,8
Chlorure de sodium.									
14,770	1092,7	10,015	13,378	— 1,0	146,10	36,86	13,38	1,90	0,(
14,770	1063,0	8,719	12,485	0,0	143,81	38,50	12,50	1,90	0,(
7,280	1063,0	6,802	10,848	—13,6	143,38	37,28	10,88	1,90	0,8
7,280	1063,0	7,645	11,559	—28,0	143,86	37,18	11,56	1,90	0,8
3,640	1200,2	11,050	15,302	— 3,0	112,80	51,75	15,30	1,90	0,8
3,640	1113,0	9,672	12,763	0,0	145,84	31,80	12,80	1,90	0,7
3,067	1234,4	—3,637	0,747	—10,8	113,14	38,40	0,80	2,10	0,7
3,067	1052,4	0,625	4,183	2,5	138,88	38,45	4,25	2,10	0,7
3,067	1012,3	0,856	4,353	— 6,0	166,87	31,50	4,40	2,10	0,7
3,067	1012,3	3,527	1,049	22,0	172,45	—17,50	1,00	4,30	0,7
3,067	1012,3	6,019	2,758	0,0	174,30	—21,00	2,75	2,10	0,7

Dans les quatre dernières expériences sur le chlorure de sodium, le calorimètre contenait de l'eau pure, et la dissolution était dans la bouteille; de sorte que c est l'inconnue. Dans les deux dernières, la dissolution se réchauffait par le calorimètre; on avait

$$C = \frac{(MC + \mu)(T - T') + a}{m(t' - t)} - \frac{\nu}{m}.$$

Dans les deux précédentes, c'était le calorimètre qui se réchauffait par la dissolution; alors

$$C = \frac{(MC + \mu)(T' - T) - a}{m(t - t')} - \frac{\nu}{m}.$$

C'est aussi le cas de la dernière expérience sur l'azotate de soude, où la proportion d'eau est 1,527.

Des expériences que nous venons de rapporter, nous tirerons d'abord cette conséquence, que la température a peu d'influence sur la chaleur spécifique des dissolutions salines. La première expérience sur l'azotate de potasse, faite vers 0 degré, donne une valeur qui n'est guère plus faible que celle trouvée vers 12 degrés. Entre 1 degré au-dessus et 18 degrés au-dessous de zéro, le chlorure de sodium a presque la même chaleur spécifique qu'entre + 4 et + 38 degrés. La différence ne porte que sur le chiffre des millièmes; elle est du même ordre que celle qu'on observe pour l'eau pure. La dernière expérience donne une valeur évidemment trop forte, parce qu'en descendant à — 21 degrés, la dissolution s'approche trop de son point de congélation, qui est à — 21°,3. Nous remarquerons que cette dissolution, qui reste liquide et ne dépose pas de sel jusque dans le voisinage de — 21 degrés, a pour formule

$$Cl\,Na,\ 20\,HO.$$

Quel changement l'eau et le sel éprouvent-ils dans leur

chaleur spécifique par le fait de la dissolution? Faut-il plus de chaleur pour élever d'un même nombre de degrés l'eau et le sel, quand ils sont séparés, que quand il y a eu dissolution? Nous pouvons maintenant répondre à cette question.

Soient k la chaleur spécifique du sel à l'état solide, p le poids de l'eau pour 1 gramme de sel; $\frac{k+p}{1+p} = s$ sera la chaleur spécifique du sel et de l'eau considérés à l'état de simple mélange, ou la *chaleur spécifique moyenne*. La question est de voir si cette quantité est plus grande ou plus petite que la chaleur spécifique réelle c de la dissolution. La comparaison peut aussi se faire en prenant le sel à l'état liquide, c'est-à-dire fondu par la chaleur; nous désignerons par K la chaleur spécifique du sel en cet état, et nous aurons $\frac{K+p}{1+p} = l$ pour la moyenne. Pour les azotates de potasse et de soude, les dissolutions se faisant à une température bien inférieure au point de fusion τ, la valeur de l est un peu exagérée; mais l'exagération ne peut pas être très-grande, puisque la chaleur spécifique varie peu avec la température.

Comparaison de la chaleur spécifique des dissolutions salines avec la chaleur spécifique moyenne de l'eau et du sel.

DÉSIGNATION DU SEL.	EAU pour 1 de sel.	CHALEUR spécifique de la dissolution c	CHALEUR SPÉCIFIQUE moyenne. (sel liquide) l	(sel solide) s	DIFFÉRENCE. Sel solide $s-c$	Sel liquide $l-c$
Azotate de potasse...	5 kr	0,8542	0,8731	0,8891	0,0189	0,0349
$k = 0,2388$	10	0,9172	0,9308	0,9395	0,0136	0,0223
$K = 0,3350$						
$\tau = 333°,5$	20	0,9530	0,9638	0,9683	0,0108	0,0153
Azotate de soude.....	1,527	0,7369	0,7143	0,7711	—0,0226	0,0342
$k = 0,2782$	5	0,8682	0,8797	0,9038	0,0115	0,0356
$K = 0,4225$	10	0,9214	0,9344	0,9475	0,0130	0,0261
$\tau = 305°,8$	20	0,9586	0,9656	0,9725	0,0070	0,0137
Azotate de potasse et de soude.....	5	0,8588	0,8725	0,8920	0,0137	0,0332
$k = 0,235$	10	0,9186	0,9304	0,9411	0,0118	0,0225
$K = 0,352$						
$\tau = 219°,8$	20	0,9579	0,9636	0,9691	0,0057	0,0112
Phosphate de soude..	5	0,9364	0,9017	0,9577	—0,0347	0,0213
$k = 0,4100$	10	0,9700	0,9463	0,9788	—0,0237	0,0088
$K = 0,7467$						
$\tau = 36°,4$	20	0,9832	0,9719	0,9879	—0,0113	0,0047
Chlorure de calcium.	3,64	0,8587	0,8588	0,9028	0,0001	0,0441
$k = 0,345$	10	0,9414	0,9404	0,9591	—0,0010	0,0177
$K = 0,555$						
$\tau = 28°,5$	18,10	0,9654	0,9657	0,9765	—0,0007	0,0101
Chlorure de sodium .	3,067	0,7852	0,8067	"	0,0215	"
	3,640	0,8014	0,8303		0,0289	
$k = 0,214$	7,280	0,8721	0,9051	"	0,0330	"
	14,770	0,9288	0,9502		0,0214	

Pour l'azotate de potasse, on a toujours $c < s$, c'est-à-dire que la combinaison de l'eau et du sel exige moins de chaleur pour varier de 1 degré, que n'en exigeaient l'eau et le sel considérés séparément. On voit même la différence $s - c$ croître régulièrement, à mesure que la proportion de

sel augmente. Mais cette régularité n'est qu'un cas particulier; on ne la retrouve plus pour les autres sels. Il arrive même, dans beaucoup de cas, que la différence $s - c$ est de signe contraire; en sorte que la capacité calorique se trouverait augmentée par le fait de la dissolution. Ce serait une exception bien singulière à la loi qu'on observe, en général, dans les combinaisons chimiques.

Mais si l'on ne trouve aucune régularité quand on considère le sel à l'état solide, il n'en est pas de même quand on le considère à l'état liquide. Dans ce dernier cas, on a toujours $c < l$, ou, en d'autres termes, la capacité du composé est toujours plus petite que la capacité moyenne des composants, ce qui est le cas général des combinaisons. De là je conclus que, lors de la dissolution, le sel ne conserve pas la chaleur spécifique qu'il avait à l'état solide, ni, par conséquent, la constitution propre à cet état. La dissolution ne consiste donc pas en une simple subdivision des particules salines; il y a aussi changement dans la constitution de ces particules. Et puisqu'on ne voit de l'ordre qu'en partant de la chaleur spécifique propre à l'état liquide, il faut se représenter que c'est le sel déjà *fondu* qui va se combiner avec le dissolvant. Par suite, abstraction faite de l'action chimique, on doit s'attendre à trouver la chaleur nécessaire à la dissolution plus grande, ou au moins aussi grande que la chaleur nécessaire à la fusion. Cette prévision est confirmée par l'expérience.

La réduction qui se produit dans la chaleur spécifique, lorsque les corps se combinent, peut-elle servir de mesure à l'intimité de la combinaison? est-elle d'autant plus grande que l'affinité chimique est plus forte? Cette question ne peut guère se résoudre dans le cas des corps solides, parce que la chaleur spécifique y est trop influencée par la dureté, la structure, etc. Il y a moins de complication quand il s'agit de corps liquides dont les composants sont eux-mêmes liquides, ce qui est le cas des dissolutions salines, quand on

y considère la chaleur spécifique du sel à l'état liquide. Or nous voyons que la différence $l - c$ est très-petite pour le phosphate de soude qui, ayant déjà 24 atomes d'eau, doit avoir une faible affinité pour ce liquide, tandis qu'elle est très-grande pour le chlorure de calcium, dont l'énorme affinité pour l'eau est bien connue. D'un autre côté, l'affinité de l'eau pour l'azotate de soude est certainement plus grande que pour l'azotate de potasse; le retard plus grand des points d'ébullition et de congélation le prouve, et cependant on ne voit pas de différence notable dans les valeurs de $l - c$ pour ces deux sels. Je conclus qu'il n'y a pas de proportionnalité entre l'affinité chimique et la réduction de la chaleur spécifique.

On serait tenté de croire que cette réduction est liée à la réduction de volume qui a lieu au moment de la dissolution. Cela paraît d'autant plus vraisemblable que, dans beaucoup de cas, l'accroissement de densité entraîne indubitablement une diminution dans la chaleur spécifique. Examinons donc si tel est le cas des dissolutions salines.

Soient d la densité du sel liquide, p le poids de l'eau pour 1 gramme de sel; la densité moyenne est

$$\frac{(1+p)d}{1+pd}.$$

D étant la densité de la dissolution, on a

$$D - \frac{(1+p)d}{1+pd} = \delta$$

pour l'accroissement de densité, et la question est de voir si δ et $l - c$ croissent ensemble.

Prenons d'abord le chlorure de calcium cristallisé ClCa, 6HO. Ce sel étant fondu dans son eau de cristallisation, j'ai trouvé $d = 1{,}492$ à 29 degrés. Pour $p = 3{,}64$, j'ai eu $D = 1{,}091$ à 21°,5. Nous négligerons la petite différence de température, et il viendra $\delta = 0{,}0145$.

Maintenant, pour $p = 10$, on a $D = 1{,}037$; d'où

$= 0{,}0061$. Or les deux valeurs correspondantes de $l - c$ ont 0,0441 et 0,0177. Nous voyons donc que $l - c$ et δ marchent ensemble, sans cependant qu'il y ait proportion.

Mais ici les changements de densité sont faibles; il importe de prendre un autre exemple où ils soient plus considérables. Nous choisirons le sulfate d'eau ou acide sulfurique monohydraté SO^3HO. M. Bineau a déterminé avec beaucoup de soin sa densité et celle de ses dissolutions dans l'eau. Quant aux chaleurs spécifiques, je les ai mesurées par le procédé précédemment indiqué.

Chaleur spécifique et densité de l'acide sulfurique monohydraté dissous dans différentes proportions d'eau.

NUMÉRO de l'expérience.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Eau pour 1 d'acide...	0	0,1796	0,1796	0,1796	0,3158	0,9608
T.	1,139	4,833	0,797	1,299	0,684	0,741
T'.	3,954	8,329	6,139	4,704	4,106	4,196
a.....	— 4	10,3	—15,1	— 4,5	3	— 1,2
m.....	208,4	200,3	200,3	200,5	189,6	150,0
t.....	45,30	49,90	69,80	45,45	45,40	45,30
t'.....	4,00	8,40	6,20	4,75	4,20	4,30
C.....	0,3095	0,4326	0,4341	0,4323	0,4534	0,5851
D.....	1,8599	1,8012	1,8012	1,8012	1,7005	1,4203

La densité se rapporte à la température de 0 degré.

L'acide des expériences nos II, III et IV est presque exactement l'acide bihydraté $SO^3, 2HO$; c'est une combinaison bien définie, cristallisable, et qui résulte d'une affinité très-énergique; cependant il n'y a pas de diminution dans la chaleur spécifique : celle de la combinaison est $c = 0{,}4330$; celle du mélange est $l = 0{,}4315$, en sorte que la différence $l - c$ est plutôt négative, ou, si l'on veut, sensiblement nulle. Au contraire, l'accroissement de densité est considérable, car $\delta = 0{,}1565$. Il ne paraît donc pas

y avoir de relation entre l'accroissement de densité et la diminution de chaleur spécifique.

L'expérience n° V est faite sur l'acide qui offre le plus grand accroissement de densité; car, d'après M. Bineau, on a le maximum de contraction avec 755 d'acide monohydraté et 245 d'eau; or celui de l'expérience contient 76 d'acide et 24 d'eau : ce sont presque les mêmes proportions. Ici on a

$$l = 0{,}4942, \quad l - c = 0{,}0408,$$

et

$$\delta = 0{,}1588.$$

Enfin, dans l'expérience n° VII, où il y a sensiblement parties égales d'acide et d'eau,

$$l = 0{,}6580, \quad l - c = 0{,}0729,$$

et

$$\delta = 0{,}1117.$$

Il est bien clair, maintenant, que la diminution de chaleur spécifique n'a pas de dépendance nécessaire avec l'accroissement de densité. Nous voyons, dans le premier cas, la chaleur spécifique rester la même, quoique l'accroissement de densité soit très-considérable. Dans le second cas, l'accroissement de densité est beaucoup plus fort que dans le troisième, tandis que la diminution de chaleur spécifique est notablement plus petite.

En définitive, la relation qui paraît le plus clairement ressortir des expériences précédentes, c'est que la diminution de chaleur spécifique $l - c$ est plus grande à mesure que les proportions d'acide et d'eau approchent davantage de l'égalité. Avec 18 parties d'acide contre 100 d'eau, on a sensiblement $l - c = 0$; avec 32 d'acide, $l - c = 0{,}04$; et, enfin, avec 96 d'acide, $l - c = 0{,}07$.

Si l'on se reporte aux dissolutions salines étudiées plus haut, on verra que la même marche s'observe; seulement, à juger par l'azotate de soude, la valeur de $l - c$ pourrait

atteindre son maximum avant qu'on eût atteint l'égalité des proportions en poids.

En résumé, les changements de chaleur spécifique qui s'observent dans les dissolutions salines ne présentent aucune marche régulière tant que l'on considère ces sels à l'état solide; on voit les changements alors se faire tantôt en plus, tantôt en moins, suivant la nature du sel et les proportions du dissolvant.

Quand, au contraire, on considère les sels à l'état liquide, on voit que la chaleur spécifique éprouve constamment une diminution par le fait de la combinaison. Cette diminution peut être très-faible, mais elle peut aussi s'élever à 9 pour 100 de la valeur moyenne.

La diminution de chaleur spécifique n'a pas de liaison régulière avec l'affinité chimique; elle est quelquefois grande quand l'affinité est petite, et petite quand l'affinité est grande.

Elle n'a aucune proportionnalité avec la diminution de volume qui s'observe lors de la dissolution.

Elle varie régulièrement, et par degrés insensibles, avec les proportions du sel et du dissolvant. Son maximum ne paraît pas éloigné du cas où les proportions en poids sont égales.

RECHERCHES SUR LA CHALEUR LATENTE DE DISSOLUTION;

PAR M. C.-C. PERSON,

Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Besançon.

Après avoir mesuré la chaleur latente de fusion d'un certain nombre de sels (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI et tome XXVII), j'ai voulu mesurer leur chaleur latente de dissolution. Un gramme d'azotate de potasse exige 49 calories pour se fondre au feu; combien en exige-t-il pour se fondre dans l'eau? Voilà un exemple des questions que j'examine ici. Leur solution peut

jeter un certain jour sur la constitution intime des corps, car cette constitution doit naturellement varier avec la dépense de chaleur nécessaire pour l'établir.

M. Graham (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VIII, page 151, et tome XIII, page 188) a mesuré le refroidissement que produisent les sels en se dissolvant dans l'eau; mais comme il n'a pas déterminé la chaleur spécifique des dissolutions, ni la perte ou le gain de chaleur pendant les expériences, son travail ne fournit pas les données nécessaires pour calculer la chaleur latente de dissolution.

Imaginons qu'on dissolve 1 gramme de sel dans un poids d'eau P, que nous supposerons à la même température que le sel. En général, il y aura un refroidissement $\theta - \theta'$, en sorte que c désignant la chaleur spécifique de la dissolution,

$$c(1+P)(\theta-\theta') = q$$

sera le nombre de calories qu'il faudrait rendre à la dissolution pour compenser le refroidissement. Cette quantité q, qui a disparu par le fait de la dissolution, n'est réellement qu'une partie de la chaleur latente de dissolution; nous l'appellerons *chaleur latente brute*.

Soient:

P le poids de l'eau dans le calorimètre;
T sa température initiale;
μ l'équivalent du calorimètre en eau;
n le poids du sel;
k sa chaleur spécifique à l'état solide;
t sa température;
ν l'équivalent de l'enveloppe qui le contient;
c la chaleur spécifique de la dissolution;
a la chaleur reçue pendant l'expérience;
θ la température qui s'établirait s'il y avait simple mélange;
θ' la température après la dissolution;
q la chaleur latente brute.

On a

$$(P+\mu)(\theta-T)=a+(nk+\nu)(t-\theta),$$

d'où

$$\theta=T+\frac{a-(nk+\nu)(T-t)}{P+\mu+nk+\nu}=T+\varepsilon,$$

et

$$q=\frac{1}{n}[(P+n)c+\mu](\theta-\theta').$$

On a opéré avec le calorimètre compensateur, de sorte que la valeur de a est généralement très-petite.

Le sel était quelquefois contenu dans un cylindre de toile métallique qu'on introduisait dans le calorimètre; mais, le plus ordinairement, on versait le sel dans le cylindre placé d'avance : on avait alors $\nu=0$, et l'équivalent du cylindre était compris dans μ. Au moyen du cylindre, toute liberté, pendant la dissolution, était laissée à l'agitateur annulaire que faisait marcher un mouvement d'horlogerie.

Les dissolutions très-concentrées se faisaient dans un cylindre de laiton très-mince placé dans l'axe du calorimètre, et contenant un poids d'eau p : π désignant l'équivalent de ce cylindre, les formules deviennent

$$\varepsilon=\frac{a-nk(T-t)}{P+\mu+p+nk+\pi}$$

et

$$q=\frac{1}{n}[P+\mu+(p+n)c+\pi](\theta-\theta').$$

Chaleur latente de dissolution du chlorure de sodium.

méro.	P	t	a	μ	ν	ε	θ	θ'	q
.	18,745	16,94	— 7,6	18,2	0	— 0,039	18,706	16,850	13,34
I.	16,230	14,73	0	20,6	1,88	— 0,046	16,184	14,305	13,81
II.	17,369	15,17	— 15	20,1	1,90	— 0,079	17,290	15,709	13,12
V.	16,344	14,14	3	18,2	0	— 0,050	16,294	14,178	13,76
V.	10,349	7,89	7,1	18,2	0	— 0,063	10,286	8,258	14,90
VI	0,169	—0,35	9,4	19,6	0	0,012	0,157	—2,380	18,67
VII.	0,257	—0,40	8,8	19,6	0	— 0,011	0,246	—2,306	17,70
VIII.	17,380	15,70	0	20,1	1,88	— 0,054	17,326	15,757	11,55
IX.	15,880	14,40	—11,3	18,2	0	— 0,051	15,829	14,239	11,69
X.	17,039	15,35	— 1,5	20,1	1,88	— 0,051	16,988	15,206	13,18
XI.	15,526	11,42	—23,6	18,2	0	— 0,244	15,282	13,075	8,34
XII	15,998	14,35	8,4	18,2	0	— 0,082	15,916	13,538	8,98
XIII.	16,347	14,10	0,8	18,2	0	— 0,122	16,225	14,003	8,43
XIV	13,809	12,13	—13,1	18,2	0	— 0,040	13,769	12,510	18,82

M. Regnault a trouvé $k = 0,214$.

Dans les dix premières expériences (excepté la septième), on a

$$P = 1031,8, \qquad n = 141,7, \qquad c = 0,872;$$

dans la septième,

$$P = 931,8, \qquad n = 141,7, \qquad c = 0,863.$$

Il résulte des quatre premières expériences qu'à la température de 16 à 18 degrés, la dissolution de 1 gramme de sel marin dans $7^{gr},28$ d'eau fait disparaître $13^{cal},5$ en moyenne. Les trois expériences suivantes montrent que la dissolution absorbe plus de chaleur à mesure qu'elle se fait à une température plus basse, de sorte que, vers 0 degré, il faut au moins $18^{cal},5$ au lieu de 13,5, qui suffisaient vers 17 degrés. L'expérience VII donne $17^{cal},7$ seulement, parce que la proportion d'eau n'est que de $6^{gr},57$ contre 1 gramme de sel; or nous allons voir tout à l'heure que la chaleur la-

tente diminue en même temps que la proportion d'eau. Ainsi les quatre premières expériences, comparées aux trois suivantes, prouvent que la dépense de chaleur est plus forte pour dissoudre le sel à froid qu'à chaud. M. Graham avait déjà constaté que le refroidissement produit par la dissolution était plus grand dans les basses que dans les hautes températures : ici, par exemple, le refroidissement est de 2°,5 vers 0 degré, et seulement de 1°,8 vers 17 degrés; mais on ne pouvait rien en conclure relativement à la dépense de chaleur, tant qu'on n'avait pas mesuré la chaleur spécifique des dissolutions. D'ailleurs, M. Graham, qui a signalé le fait, n'en a pas reconnu la cause; nous la reconnaîtrons plus loin.

Le sel employé avait cristallisé à froid par une évaporation lente, où l'on avait abandonné beaucoup d'eau mère pour se débarrasser des sels déliquescents. On l'a dissous tantôt en grains, tantôt en poudre très-fine, sans trouver de différence marquée. A la rigueur, la dépense de chaleur pour dissoudre le sel pris en poudre fine devrait être un peu moindre, mais il paraît que le travail de la pulvérisation n'est rien en comparaison du travail nécessaire à la dissolution. On aurait plus de chances de trouver des différences en opérant sur des métaux, notamment sur le fer en masse, puis en poudre réduite de l'oxyde.

Les expériences n°s VIII et IX, qui donnent pour q une valeur si petite, ont été faites sur du sel fondu dans un creuset de Hesse et coulé très-chaud. Ce sel était parfaitement refroidi quand on l'a dissous, car la fusion avait eu lieu la veille. Et cependant nous voyons qu'il avait retenu de la chaleur, puisqu'en somme il a fallu 280 calories de moins pour en dissoudre un même poids dans la même proportion d'eau, à la même température. Voilà encore un cas analogue à celui du soufre trempé, des alliages et de beaucoup de corps refroidis brusquement.

L'expérience n° X a été faite sur le même sel refroidi len-

tement dans son creuset ; on retrouve sensiblement la valeur de q qui convient au sel cristallisé.

Dans les expériences n°s XI, XII et XIII, on a

$n = 283{,}5$ $P = 1031{,}8$ (1 de sel contre 3,64 d'eau) ; $c = 801$.

Ici, la proportion d'eau étant moindre, nous trouvons que la dépense de chaleur est moindre aussi, $8^{cal},5$ au lieu de 13,5. L'influence de la quantité d'eau est mise encore en évidence par l'expérience n° XIV, où l'on a 1 partie de sel contre 14,77 d'eau ; $n = 69{,}1$, $P = 1031{,}8$, $c = 0{,}929$. Il faut alors près de 19 calories pour dissoudre 1 gramme de sel, tandis qu'il n'en fallait que 8,5 quand la quantité d'eau était quatre fois plus petite. A priori, on aurait pu croire que la dépense de chaleur pour dissoudre le sel devait diminuer quand on employait plus d'eau, puisqu'alors l'action chimique est plus complète, et fournit par conséquent plus de chaleur. Mais, comme on peut s'en assurer directement, la dilution seule de la dissolution produit du froid. Il résulte même des chiffres que nous venons de citer, que, si, après avoir dissous le sel, on ajoute une certaine quantité d'eau, il disparaît plus de chaleur pendant qu'on étend ainsi la dissolution, qu'il n'en a disparu pendant qu'on l'a formée. On aurait donc bien tort de dire que le froid observé quand on dissout un sel, est dû simplement au passage de l'état solide à l'état liquide ; ce passage n'absorbe qu'une partie de la chaleur qui disparaît. Une autre partie, quelquefois plus considérable que la première, est employée à un autre usage ; elle paraît indispensable pour que le sel, déjà dissous, s'étende dans une plus grande quantité d'eau. Il y a là une subdivision des molécules, ou une constitution nouvelle que la chaleur latente est employée à produire.

Chaleur latente de dissolution de l'azotate de potasse.

NUMÉRO.	T	t	a	μ	ν	ε	θ	θ'	q
I.	19,690	15,86	42,6	18,2	0	— 0,007	19,683	15,716	80,53
II.	5,717	5,04	— 2,2	18,2	0	— 0,010	5,707	1,518	86,39
III.	23,832	16,93	51,9	20,1	0	— 0,203	23,629	16,071	77,62
IV.	24,066	16,71	10	20,1	1,90	— 0,179	23,887	16,520	75,83
V.	5,583	—0,15	42	19,6	0	— 0,094	5,489	—2,326	80,15
VI.	30,520	21,70	88,5	20,1	0	— 0,311	30,209	16,775	68,85

M. Regnault a trouvé $k = 2,2388$.

Dans les deux premières expériences, $P = 1100$, $n = 55$, $c = 0,953$. On voit d'abord que pour dissoudre 1 gramme d'azotate de potasse dans 20 grammes d'eau à 15 degrés, il faut précisément autant de chaleur que pour fondre 1 gramme de glace. Il en faut même davantage si l'on opère près de 0 degré : 1 gramme de sel rend alors latentes 86 calories. Nous retrouvons donc ici l'influence de la température sur la valeur de q déjà reconnue pour le sel marin ; c'est-à-dire que la chaleur latente de dissolution est plus grande dans les basses que dans les hautes températures.

Dans les expériences nos III, IV et V, $P = 1100$, $n = 110$, $c = 0,917$. La proportion d'eau était moindre : il faut moins de chaleur pour la dissolution. Ce résultat est confirmé par l'expérience no VI, où $P = 1100$, $n = 200$, $c = 0,854$. Ainsi on a les mêmes lois qu'avec le chlorure de sodium ; seulement la valeur de q est beaucoup plus grande.

Chaleur latente de dissolution de l'azotate de soude.

NUMÉRO.	T	t	a	μ	ν	ε	θ	θ'	q
I.	22,872	19,60	— 8,5	20,1	1,90	— 0,057	22,815	20,098	55,6
II.	20,261	15,04	23,3	20,1	1,90	— 0,128	20,133	15,044	52,5
III.	19,433	14,16	— 17,8	18,2	0	— 0,155	19,278	14,154	52,7
IV.	23,183	14,90	— 29,2	20,1	0	— 0,454	22,729	13,939	47,0
V.	3,241	3,00	8,0	18,2	0	0,006	3,247	1,966	36,2

M. Regnault a trouvé $k = 0,278$.

Dans la première expérience, P = 1100, $n = 55$, $c = 0{,}959$; dans les deux suivantes, P = 1100, $n = 110$, $c = 0{,}921$; dans l'expérience n° IV, P = 1100, $n = 220$, $c = 0{,}868$. L'expérience n° V a été faite dans un cylindre contenant un poids d'eau $p = 53^{gr},8$; on y a dissous $34^{gr},5 = n$ de sel; d'où $c = 0{,}740$; on avait $\pi = 2{,}90$, et l'eau du calorimètre pesait $880^{gr} = P$. Cette dernière expérience, comparée à la première, montre bien l'énorme influence de la proportion d'eau sur la chaleur latente de dissolution. La différence est de 19 calories, et elle serait encore plus forte si l'on eût opéré à la même température.

Chaleur latente de dissolution de l'azotate de potasse et de soude $Az O^5 KO$, $Az O^5 Na O$.

NUMÉRO.	T	t	a	μ	ν	ε	θ	θ'	q
I.	22,182	18,80	— 24,6	20,1	1,90	— 0,072	22,110	18,758	68,66
II.	21,152	18,20	41,3	18,2	0	0,003	21,155	17,774	69,13
III.	24,033	18,20	2,4	20,1	0	— 0,148	23,885	17,571	64,95
IV.	28,189	17,90	37,1	18,2	0	— 0,382	27,771	16,498	59,10

J'ai trouvé $k = 0{,}235$. On a P = 1100 dans les quatre expériences : $n = 55$ dans les deux premières, $n = 110$ dans la troisième, et $n = 220$ dans la dernière.

On peut reconnaître que les deux sels ne s'influencent pas dans leur dissolution; c'est-à-dire que la chaleur latente pour les sels réunis est la même que pour les sels séparés. En effet, si, d'après les nombres proportionnels $Az O^5 KO = 12{,}67$, $Az O^5 NaO = 10{,}56$, et les valeurs de q trouvées pour les sels séparés, on calcule la chaleur latente de dissolution du sel double, on trouve :

EAU pour 1 de sel.	CHALEUR LATENTE DE DISSOLUTION		
	Observée.	Calculée.	Différence.
20	68,89	69,15	+ 0,26
10	64,95	65,70	+ 0,75
5	59,10	58,86	— 0,24

Les différences sont très-petites, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, et, par conséquent, insignifiantes. Il résulte de là une confirmation des valeurs trouvées pour chaque sel séparément.

Chaleur latente de dissolution du phosphate de soude

$PO^5\,2(Na\,O)\,HO,\ 24\,HO.$

NUMÉRO.	T	t	a	μ	ν	ε	θ	θ'	q
I.	27,827	25,00	0	20,	1,90	— 0,060	27.767	24,725	63,92
II.	28,975	23,80	—10,0	20	1,90	— 0,217	28,758	22,878	63,81
III.	30,592	25,20	0,7	20	1,90	— 0,217	30,375	24,458	64,21
IV.	36,242	25,20	24,1	20	1,90	— 0,814	35,428	24,210	58,55

	P	n	c
Expérience n° I.....	1100	55	0,983
Expériences n°s II et III.	1100	110	0,970
Expérience n° IV.	1000	200	0,936

J'ai trouvé $k = 0{,}410$.

On voit qu'ici la proportion d'eau a moins d'influence que pour les sels précédemment étudiés; sans doute parce que le phosphate de soude contient déjà plus de la moitié de son poids d'eau. La valeur de q est sensiblement la même avec 10 ou avec 20 parties d'eau. Avec 5 parties, q diminue notablement; mais la diminution tient aussi à la haute température où la dissolution s'est faite. Il fallait cette haute température pour dissoudre une aussi grande proportion d'un sel si peu soluble à froid.

Chaleur latente de dissolution du chlorure de calcium Cl Ca, 6 HO.

NUMÉRO.	T	t	a	μ	ν	z	θ	θ'	q
I.	21,379	20,28	— 4,0	18,2	0	— 0,024	21,355	20,406	17,80
II.	22,567	21,20	— 4,7	20,6	2,40	— 0,053	22,514	20,989	16,01
III.	24,746	21,50	67,8	20,1	0	— 0,220	24,526	20,484	16,38
IV.	7,850	7,05	— 4,7	18,2	0	— 0,016	7,834	7,110	19,40
V.	8,387	6,90	— 7,7	18,2	0	— 0,048	8,339	6,795	19,41
VI.	6,642	5,40	8,0	18,2	0	— 0,018	6,624	5,316	21,51

NUMÉRO des expériences.	EAU pour 1 de sel.	P	n	c
I	18,1	1100,0	60,8	0,968
II.	10,0	980,7	98,1	0,941
III.	3,64	1000,0	275,0	0,859
IV.	26,00	1081,8	41,6	$\frac{P+nk}{P+n}$
V.	12,02	1081,8	90,0	$\frac{P+nk}{P+n}$
VI.	0,849	879,3	59,0	$\frac{p+nk}{p+n}$

J'ai trouvé $k = 0{,}345$.

L'expérience n° VI a été faite dans un cylindre ; on avait $p = 50$ grammes et $\pi = 2{,}20$.

Nous avons remarqué précédemment que la chaleur spécifique des dissolutions de chlorure de calcium était sensiblement égale à la moyenne ; voilà pourquoi on a pris cette moyenne dans les trois dernières expériences.

Les différences dans la valeur de q tiennent en grande partie à la qualité du sel. Pour les trois premières expériences, surtout pour les n°s II et III, le sel était un peu humide. D'après cela, l'influence de la température reste douteuse.

Les trois dernières expériences, faites avec un sel iden-

tique, montrent que la chaleur latente de dissolution varie peu avec la proportion d'eau ; que cependant elle augmente d'une petite quantité quand la proportion d'eau diminue considérablement. C'est précisément le contraire de ce qu'on voit avec les autres sels ; mais cela s'accorde avec ce fait, qu'une dissolution de chlorure calcique s'échauffe quand on l'étend d'eau, tandis que les autres dissolutions se refroidissent. La chaleur due à l'action chimique surpasse ici le froid produit par la dilution. En résumé, la valeur de q est presque constante, quelle que soit la température et la proportion d'eau.

Après avoir mesuré la chaleur latente de dissolution d'un certain nombre de sels, nous déduirons de ces mesures quelques remarques générales. Examinons d'abord l'influence de la température.

Pour le chlorure de sodium, pour les azotates de potasse et de soude, nous trouvons qu'il disparaît moins de chaleur à mesure que la dissolution se fait à une température plus élevée ; c'est l'inverse pour le phosphate de soude, et même l'azotate de soude quand on le dissout dans très-peu d'eau. Toutes ces différences dans la valeur de q, suivant la température, s'expliquent naturellement par la différence des chaleurs spécifiques de la dissolution et des substances séparées. Par exemple, 1 gramme de sel marin et $7^{gr},28$ d'eau exigent $20\ (0,214 + 7,28) = 150$ calories pour monter de 0 à 20 degrés, tandis que la dissolution n'exige que $20 \times 8,28 \times 0,872 = 144^{cal},4$; par conséquent, si l'on fait la dissolution à la température de 20 degrés, il se dégage $5^{cal},6$ de plus que si l'on opère à 0 degré. Ces $5^{cal},6$ diminuent d'autant la chaleur, qui devient latente par le fait de la dissolution. Voilà pourquoi, vers 0 degré, nous avons trouvé 18,7 pour cette chaleur latente, tandis que, vers 18 degrés, nous avons trouvé 13,3 seulement. Il résulte de là que, vers 70 degrés, le sel marin ne refroidirait plus l'eau en s'y dissolvant dans les proportions indiquées, et qu'au-dessus de 70 degrés il la réchaufferait.

Quant au phosphate de soude, il est clair que, si pour échauffer la dissolution de 30 degrés, il faut 7 calories de plus que pour échauffer l'eau et le sel sec, la dissolution faite à 30 degrés absorbera, seulement pour sa température, et indépendamment de toute chaleur latente, 7 calories qu'elle n'eût pas absorbées si l'on eût opéré à 0 degré. On trouvera donc, par exemple, 64 pour la valeur de q au lieu de 57.

En général, en désignant toujours par

k la chaleur spécifique du sel solide;
c celle de la dissolution;
p la proportion d'eau pour 1 de sel;
θ la température où la dissolution s'effectue;
q la chaleur latente trouvée à cette température;
q_0 celle qu'on trouverait à 0 degré;

on a

$$q + \left(\frac{k+p}{1+p} - c\right)(1+p)\,\theta = q_0.$$

Avec cette formule, nous ramènerons à une même température les diverses expériences faites sur la chaleur latente de dissolution.

Chaleur latente de dissolution aux températures θ et o degré.

SEL.	p	θ	q	q_0
Chlorure de sodium.	3,64	15,3	8,34	10,34
Id.	3,64	15,9	8,98	11,04
Id.	3,64	16,2	8,43	10,54
		Moyenne.....		10,64
Id.	7,28	18,7	13,34	18,39
Id.	7,28	16,2	13,81	18,18
Id.	7,28	17,3	13,12	17,79
Id.	7,28	16,3	13,76	18,16
Id.	7,28	10,3	14,90	17,68
Id.	7,28	0,16	18,67	18,71
		Moyenne.....		18,15
Id.	14,77	13,8	18,82	23,37
Azotate de soude.	1,60	3,2	36,28	36,10
Id.	5,00	22,7	47,05	48,62
Id.	10,00	20,1	52,52	55,39
Id.	10,00	19,3	52,77	55,53
		Moyenne.. ..		55,46
Id.	20,0	22,8	55,68	59, 3

SEL.	p	θ	q	q_0
Azotate de potasse.	5,0	30,0	68,85	72,27
Id.	10,0	23,6	77,62	81,06
Id.	10,0	23,9	75,83	79,42
Id.	10,0	5,5	80,15	80,97
		Moyenne.....		80,38
Id.	20,0	19,7	80,53	85,06
Id.	20,0	5,7	85,39	87,70
		Moyenne.....		86,38
Azotate double.	5,0	27,8	59,10	61,32
Id.	10,0	23,9	64,95	68,05
Id.	20,0	22,1	68,66	71,31
Id.	20,0	21,1	69,13	71,66
		Moyenne. ...		71,48
Phosphate de soude.	5,0	35,4	58,55	51,08
Id.	10,0	28,8	63,81	56,32
Id.	10,0	30,4	64,21	56,31
		Moyenne....		56,31
Id.	20,0	27,8	63,92	57,34

Pour le chlorure de calcium, on a $q_\theta = q_0$, puisque le facteur $\frac{k+p}{1+p} - c$ est sensiblement nul. Si l'on voulait éliminer l'influence due à la différence des chaleurs spécifiques, il faudrait calculer q pour la température la plus basse où la dissolution pût s'effectuer. Mais on a plus d'uniformité en ramenant tout à o degré, quoique tous les sels du tableau ne soient pas solubles à o degré dans la proportion d'eau indiquée.

Le refroidissement produit par la dissolution de 1 gramme de sel dans une proportion p d'eau à la température θ, a peur mesure

$$\frac{q_0}{(1+p)c} - \left[\frac{k+p}{(1+p)c} - 1\right]\theta.$$

Ainsi, par exemple, le sel marin, dans 7,28 d'eau, produirait un refroidissement de 2°,51 à 0 degré, et de 1°,75 à 20 degrés. Si la proportion de sel est double, on a 2°,80 à 0 degré, et 2°,08 à 20 degrés. En égalant la fonction à zéro, on tirerait de l'équation la température θ où le sel se dissoudrait dans l'eau sans la refroidir.

Il nous reste maintenant à comparer la chaleur latente de fusion avec la chaleur latente de dissolution. Il faut 49 calories pour fondre 1 gramme d'azotate de potasse; il en faut 69 pour le dissoudre dans 5 parties d'eau, malgré la chaleur que doit cependant produire l'action chimique. Si l'on opère avec une quantité d'eau plus grande, l'action chimique étant plus complète, la dépense de chaleur sera-t-elle moindre? Non, au contraire, elle est plus grande. Nous avons vu qu'avec 20 parties d'eau, 86 calories disparaissaient; de sorte que le sel, dans ce cas, refroidit plus que ne le ferait la glace.

Il résulte de là bien clairement, comme nous l'avons déjà fait remarquer pour le sel marin, que le froid observé quand on dissout un sel n'est pas dû simplement au passage de l'état solide à l'état liquide. Une partie considérable de la chaleur qui disparaît est employée à produire dans les molécules salines, déjà liquides, une modification qui nous est inconnue, mais sans laquelle ces molécules ne pourraient se disséminer dans le dissolvant. On est ainsi forcé d'admettre une chaleur latente de *dilution*. Nous distinguerons donc, dans la chaleur nécessaire à la dissolution, une partie employée seulement à produire l'état liquide, et qui, par conséquent, n'est pas autre chose que la chaleur latente de fu-

sion f pour la température où l'on opère. La formule

$$(160 + t)(K - k)$$

en donne la mesure quand on connaît la différence $K - k$ des chaleurs spécifiques du sel à l'état liquide et à l'état solide. Quant à la chaleur latente de dilution d, les expériences précédentes donnent seulement la différence avec la chaleur h produite par l'action chimique ; car en désignant toujours par q la chaleur brute de dissolution ou la dépense effectuée, on a

$$q = f + d - h.$$

Absolument parlant, c'est-à-dire sans l'action chimique, la chaleur nécessaire pour dissoudre un sel est toujours plus grande que celle qui suffit pour le fondre, puisque la dissolution comprend le passage à l'état liquide, et, en outre, la dilution. Quant à la dépense effective, elle peut être moindre que f, si h est considérable.

Nous réunirons dans un tableau les valeurs de $q - f = d - h$ pour les différents sels dissous dans différentes proportions d'eau à o degré. On a calculé f par la formule

$$f = l - (K - k)\tau ;$$

l est la chaleur latente trouvée par expérience au point de fusion τ ; p, comme précédemment, désigne la proportion d'eau pour 1 gramme de sel.

Comparaison entre les chaleurs latentes de fusion et de dissolution.

SEL.	τ	K	h	l	f	p	q	$q-f=d-h$
Azotate de potasse.....	333,5	0,3350	0,2388	48,9	16,8	5	72,3	55,5
Id.....	"	"	"	"	"	10	80,5	63,7
Id.....	"	"	"	"	"	20	86,4	69,6
Azotate de soude.....	305,8	0,4225	0,2782	64,9	20,7	1,527	36,1	15,4
Id.....	"	"	"	"	"	5	48,6	27,9
Id.....	"	"	"	"	"	10	55,5	34,8
Id.....	"	"	"	"	"	20	59,0	38,3
Azotate double.....	219,8	0,352	0,235	44,5	18,8	5	61,3	42,5
Id.....	"	"	"	"	"	10	68,0	49,2
Id.....	"	"	"	"	"	20	71,5	52,7
Phosphate de soude.....	36,4	0,7467	0,4100	66,8	54,5	5	51,1	— 3,4
Id.....	"	"	"	"	"	10	56,3	+ 1,8
Id.....	"	"	"	"	"	20	57,3	+ 2,8
Chlorure de calcium.....	28,5	0,555	0,345	40,7	34,7	0,849	21,5	— 13,2
Id.....	"	"	"	"	"	12	19,4	— 15,3
Id.....	"	"	"	"	"	26	19,4	— 15,3

Il résulte du tableau précédent que, quand un sel a peu d'affinité pour l'eau, on dépense plus de chaleur pour le dissoudre que pour le fondre. Ce que fournit la combinaison

avec l'eau est loin de compenser ce qui est absorbé par le fait de la dilution; en d'autres termes, $d > h$. C'est le cas surtout de l'azotate de potasse. Pour l'azotate de soude, la différence est moins marquée, parce que l'affinité avec l'eau est plus forte (ce sel fait descendre le point de congélation à — 18 degrés, et retarde l'ébullition jusqu'à 120 degrés). Pour le chlorure de calcium, $q - f$ devient négatif, c'est-à-dire qu'il faut moins de chaleur pour dissoudre ce sel que pour le fondre, l'action chimique fournissant plus de chaleur que la dilution n'en absorbe. Enfin, pour le phosphate de soude, on a presque exactement $q - f = d - h = 0$; de sorte que l'action chimique et la dilution se compensent à très-peu près.

Relativement à l'influence des proportions, nous voyons qu'en exceptant le chlorure de calcium, $d - h$ augmente avec la quantité d'eau; c'est-à-dire que l'addition de ce liquide produit plus de froid par la dilution que de chaleur par l'action chimique. C'est l'inverse pour le chlorure de calcium, mais l'excès de h sur d est peu marqué; il cesse bientôt de croître, et n'augmente pas sensiblement quand la proportion d'eau passe de 12 à 26. Ainsi, en général, quand on augmente la proportion d'eau, la chaleur due à l'action chimique croît moins rapidement que le froid produit par la dilution.

En résumé, le Mémoire actuel donne la mesure de la chaleur latente de dissolution d'un certain nombre de sels dans différentes proportions d'eau.

Il explique pourquoi le froid produit par la dissolution d'un sel varie avec la température où l'on opère.

Il prouve qu'on doit admettre une chaleur latente de *dilution*.

Enfin, il permet d'établir une comparaison entre la dépense de chaleur pour fondre les corps, et la dépense de chaleur pour les dissoudre.

MÉMOIRE

Sur quelques nouveaux produits dérivés de la série benzoïque par l'action de l'acide nitrique;

PAR M. CÉSAR BERTAGNINI,
Préparateur de Chimie à l'Université de Pise.

De nombreux et importants travaux ont été faits par les chimistes sur l'essence d'amandes amères; mais on n'avait pas, jusqu'à présent, obtenu un produit dérivé par la substitution de la vapeur nitreuse à l'hydrogène. J'ai cru qu'il serait intéressant de parvenir à ce produit, qui devait, selon toute probabilité, posséder les propriétés fondamentales du type, en donnant naissance à une série de nouveaux corps reproduisant les métamorphoses si variées de l'essence primitive.

Dans ce Mémoire, je me propose de démontrer que le produit cherché peut, en effet, être obtenu, et qu'il peut subir de nombreuses transformations.

L'acide nitrique ordinaire n'agit pas à froid sur l'essence d'amandes amères. A chaud, il agit assez lentement, comme on l'avait observé depuis longtemps, et il détermine une oxydation en transformant l'essence en acide benzoïque. Mais lorsqu'on emploie l'acide nitrique fumant au lieu de l'acide ordinaire, l'essence subit une modification profonde. Elle se dissout dans l'acide avec un dégagement de chaleur considérable, et si l'on ajoute de l'eau à la dissolution peu de temps après qu'elle a eu lieu, on voit se précipiter des gouttelettes oléagineuses jaunâtres qui n'ont plus l'odeur de l'essence employée, et qui, au bout de quelque temps, se solidifient et cristallisent. La substance obtenue par ce procédé n'est autre chose que l'essence d'amandes amères ou hydrure de benzoïle, dans lequel 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par le groupe moléculaire AzO^4. Sa prépa-

ration s'exécute facilement; il suffit de verser peu à peu l'essence dans l'acide nitrique fumant, en refroidissant le mélange, et de le précipiter par l'eau après une demi-heure ou une heure de repos.

Au lieu d'acide nitrique fumant, on peut faire usage d'un mélange d'acide nitrique ordinaire et d'acide sulfurique. On mélange les deux acides dans la proportion de 1 volume d'acide nitrique à 1,32 de densité, et de 2 volumes d'acide sulfurique du commerce, et, après que le liquide est refroidi, on ajoute l'essence. Pour 1 volume de celle-ci, on peut employer 15 ou 20 volumes de mélange nitrosulfurique. Il faut toujours refroidir le vase dans lequel on opère pour empêcher une réaction trop énergique qui déterminerait la transformation de l'essence en acide nitrobenzoïque. Le liquide acide peut être étendu de 3 ou 4 fois son volume d'eau.

Quand les gouttelettes de l'hydrure de benzoïle nitrique obtenues par l'un ou par l'autre procédé se sont solidifiées, ce qui arrive ordinairement au bout de deux à trois jours, on les recueille sur une toile, on les lave avec de l'eau froide, et on les met entre deux briques afin de les séparer d'une matière oléagineuse qui les accompagne toujours, et qui souvent retarde leur cristallisation. Je n'ai pu éviter la formation de cette matière, ni en employant de l'essence distillée, ni en modifiant les proportions de l'acide ou la durée du contact. La substance jaune en question a une odeur forte, un peu alliacée, et forme sur le papier des taches onctueuses jaunes. On peut regarder les cristaux comme presque entièrement débarrassés de cette impureté lorsqu'ils ont perdu leur couleur jaune, et lorsque, comprimés entre des feuilles de papier buvard, ils ne fournissent plus les taches onctueuses. On les dissout alors dans une petite quantité d'alcool bouillant; par le refroidissement, il se sépare un liquide jaunâtre qui se prend en masse cristalline, tandis que dans les eaux mères alcooliques

il se forme en même temps des cristaux. On peut encore faire cristalliser l'hydrure de benzoïle nitrique en le dissolvant dans l'eau bouillante ; les cristaux que l'on obtient par le refroidissement sont très-blancs, car la matière colorante reste dissoute, mais l'opération est un peu longue à cause du peu de solubilité de la substance. On peut employer plus avantageusement, comme dissolvant, un mélange d'eau et d'alcool.

Le nouveau corps soumis à l'analyse a donné les résultats qui suivent. Pour l'hydrogène et le carbone :

	I.	II.	III.
Matière.....	0,378	0,348	0,391
Eau.....	0,117	0,114	0,120
Acide carbonique.....	0,770	0,715	0,799

Pour l'azote :

$0^{gr},314$ de substance ont donné 24 centimètres cubes de gaz azote humide à + 8 degrés et 768 millimètres.

Ces nombres, traduits en centièmes, s'accordent avec ceux qu'on déduit, par le calcul, de la formule

$$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{2}.$$

On a, en effet,

		Analyse.		
	Calcul.	I.	II.	III.
Carbone....	55,62	55,54	56,02	55,72
Hydrogène..	3,31	3,43	3,63	3,40
Azote.....	9,27	9,42	9,42	9,42
Oxygène....	31,80	31,61	31,83	31,46
	100,00	100,00	100,00	100,00

Entre l'hydrure de benzoïle nitrique et l'acide nitrobenzoïque on remarque la même relation qu'entre l'hydrure de benzoïle ordinaire et l'acide benzoïque. En effet,

$$\underset{\text{Hydrure de benzoïle nitrique.}}{C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{2}} + O^{2} = \underset{\text{Acide nitrobenzoïque.}}{C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4}}$$

$$\underset{\text{Hydrure de benzoïle.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} + O^{2} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}}$$

L'hydrure de benzoïle nitrique se dissout assez bien dans l'eau bouillante, qui, une fois saturée, devient laiteuse par le refroidissement, et se remplit ensuite d'aiguilles blanches et brillantes. Il est peu soluble dans l'eau froide; il se dissout facilement dans l'alcool, surtout à chaud, et se dissout assez bien dans l'éther. Les acides nitrique, hydrochlorique et sulfurique le dissolvent sans altération. La solution dans l'acide sulfurique, abandonnée à elle-même, absorbe peu à peu l'humidité de l'atmosphère, et laisse déposer l'hydrure de benzoïle nitrique en très-belles lames qui ressemblent beaucoup à l'acide benzoïque. Les carbonates alcalins n'augmentent pas sa solubilité. Les alcalis caustiques, au contraire, le rendent très-soluble, et lui font éprouver une transformation dont je parlerai tout à l'heure. Sa saveur est piquante, et ressemble, jusqu'à un certain point, à celle de l'essence d'amandes amères. A la température ordinaire, lorsqu'il est pur, il ne possède qu'une odeur très-faible; mais quand il est encore mélangé à la matière oléagineuse jaune qui se forme dans sa préparation, il laisse dégager l'odeur pénétrante de cette dernière. Par l'action de la chaleur, il fond facilement, et produit un liquide mobile et incolore qui, à quelques degrés au-dessus du point de fusion, dégage des vapeurs d'une odeur agréable en premier lieu, mais qui deviennent bientôt piquantes et excitantes si l'on en évapore de grandes quantités.

En plongeant un thermomètre dans l'hydrure de benzoïle nitrique fondu, et laissant refroidir, on observe qu'à 46 degrés il commence à cristalliser, et que la température reste stationnaire si on laisse la solidification s'accomplir lentement; si, au contraire, on l'accélère en agitant la masse, le thermomètre monte jusqu'à 49 degrés.

Chauffé à une température assez élevée, il se volatilise sans altération, surtout si l'on opère sur de petites quantités. Au contact de l'air, il ne subit aucune altération, même lorsqu'on fait intervenir l'action de la chaleur. A une

température élevée, il s'enflamme et brûle avec une flamme fuligineuse. Abandonné longtemps à lui-même en masses cristallines, il éprouve un commencement de sublimation, et se recouvre de très-belles lames blanches et brillantes.

Quant à ses transformations, l'hydrure de benzoïle nitrique présente la plus grande analogie avec l'hydrure de benzoïle ordinaire, et il peut subir presque toutes les métamorphoses propres au type qui lui donne naissance.

Les corps oxydants le transforment en acide nitrobenzoïque. Cette transformation est déterminée aussi par le simple contact de la potasse à la température ordinaire.

Le chlore l'attaque à la lumière directe avec dégagement d'acide hydrochlorique et formation d'un liquide jaunâtre qui est le chlorure de benzoïle nitrique

$$C^{14}H^{4}Ch(AzO^{4})O^{2}.$$

Le brome se dissout dans l'hydrure de benzoïle nitrique fondu, et reste sans action à une température inférieure à 100 degrés. A des températures élevées, il semble agir comme le chlore.

L'hydrogène sulfuré forme, dans la solution alcoolique de l'hydrure de benzoïle nitrique, un précipité qui constitue l'hydrure de benzoïle nitrobisulfuré $C^{14}H^{5}(AzO^{4})S^{2}$.

L'ammoniaque forme l'hydrobenzamide trinitrique $C^{42}H^{15}(AzO^{4})^{3}Az$ qui, de même que l'hydrobenzamide, peut donner naissance, par une simple transformation moléculaire, à un alcaloïde particulier, l'amarine trinitrique. L'acide cyanhydrique concentré le dissout immédiatement. Si l'on abandonne le liquide à une évaporation spontanée, peu de temps après que la solution a été faite, on obtient comme résidu le produit dissous cristallisé, et doué de toutes ses propriétés. Au bout de quelques heures, au contraire, on n'obtient par l'évaporation rien de cristallisé, mais on trouve un liquide visqueux, inaltérable à l'air et soluble dans l'eau chaude, de laquelle il se dépose en gouttelettes par le refroidissement. Si l'on fait bouillir

ce produit dans l'acide chlorhydrique, on obtient du sel ammoniac et une autre substance soluble dans l'eau.

Le cyanure de potassium agit promptement sur l'hydrure de benzoïle nitrique, et le transforme en un produit entièrement différent de la matière employée.

L'urée forme, avec la substance dont il s'agit, un composé particulier qui, probablement, correspond à celui que MM. Laurent et Gerhardt ont obtenu avec l'hydrure de benzoïle. Pour le préparer, on introduit l'urée dans l'hydrure de benzoïle nitrique fondu, et l'on chauffe légèrement. Il se dégage de l'eau, et l'on obtient une masse opaque qui devient solide par le refroidissement. Elle est peu soluble dans l'alcool seul, mais elle se dissout parfaitement dans l'alcool acidulé d'acide chlorhydrique, et en même temps reproduit ses composants.

Les réactions mentionnées n'ont pas été soumises toutes à un examen complet, comme j'espère pouvoir le faire par la suite; cependant j'ai étudié avec soin quelques-unes d'entre elles; je vais faire connaître dès à présent les résultats obtenus.

Les nouveaux corps que j'ai préparés avec l'hydrure de benzoïle nitrique reproduisent, en général, avec facilité la substance dont ils dérivent; dans des conditions favorables, ils se transforment tous en acide nitrobenzoïque, et, chauffés brusquement, ils se décomposent avec ignition.

Action des corps oxydants.

L'hydrure de benzoïle nitrique n'est pas doué de la même facilité à s'oxyder qui caractérise l'hydrure de benzoïle; ainsi, il n'absorbe pas directement l'oxygène, mais il s'oxyde avec facilité au moyen des agents oxydants énergiques, tels qu'une solution concentrée d'acide chromique. Dans ce cas, il se dissout même à froid avec un grand dégagement de chaleur; après quelques instants, la solution se prend en une masse cristalline d'acide nitrobenzoïque.

La transformation de l'hydrure de benzoïle nitrique en

acide nitrobenzoïque a lieu même quand on le chauffe avec le mélange nitrosulfurique employé pour sa préparation, et aussi quand on le met en présence d'une solution aqueuse ou alcoolique. Dans ce dernier cas, la transformation ne s'effectue pas sur toute la matière employée; une portion se transforme toujours en une matière oléagineuse à odeur aromatique, que je n'ai pas examinée.

Il est vraiment singulier de voir avec quelle facilité la solution alcoolique de potasse opère la réaction. Elle dissout à froid l'essence nitrique, et, peu de temps après, elle se prend en une masse gélatineuse et transparente formée de nitrobenzoate de potasse, au sein de laquelle se produisent souvent de petits cristaux mamelonnés de ce même sel. La solution aqueuse et étendue agit de la même manière, mais le concours de la chaleur est nécessaire.

Action des corps réducteurs.

Le sulfhydrate d'ammoniaque attaque énergiquement l'hydrure de benzoïle nitrique. En le dissolvant dans l'alcool ammoniacal, en faisant passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré, et chauffant de temps en temps le liquide, on obtient au fond du vase une substance semi-fluide jaunâtre qui tient en suspension une grande quantité de soufre. On décante la solution alcoolique qui surnage, et l'on reprend le dépôt visqueux avec de l'éther; la matière organique se dissout, et le soufre reste comme résidu. Par l'évaporation de l'éther, on obtient un liquide très-visqueux, rougeâtre, qui possède les propriétés suivantes: Il est insoluble dans l'eau pure et dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique; à l'aide de la chaleur, il se dissout assez bien dans l'alcool. Il contient du soufre et produit, par l'ébullition avec l'acide nitrique, de l'acide sulfurique et une matière résineuse jaune. Brûlé sur une lame de platine, il produit une flamme claire, et laisse pour résidu un charbon d'une combustion difficile. Chauffé dans un petit tube

il se décompose en se boursouflant, et dégage de l'hydrogène sulfuré.

En employant comme corps réducteur le sulfite d'ammoniaque qui, d'après les belles recherches de M. Piria, agit avec facilité sur les substances organiques nitrées, il se produit aussi une réaction, et l'hydrure de benzoïle nitrique se transforme en une matière très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui paraît de nature acide et très-altérable.

Action du chlore.

Le chlore sec n'attaque pas l'hydrure de benzoïle nitrique à la lumière diffuse, mais, sous l'influence de la lumière solaire directe, il agit vivement et produit un liquide jaunâtre très-mobile qui peut être distillé avec facilité. Ce liquide est plus dense que l'eau, qui ne le dissout ni ne l'altère d'abord, mais qui ensuite le change peu à peu en acide nitrobenzoïque; la potasse le transforme en nitrobenzoate, et l'ammoniaque en une masse blanche cristallisable qui est douée des caractères de la nitrobenzamide. Il possède enfin toutes les propriétés du liquide obtenu par M. Cahours dans la réaction du perchlorure de phosphore sur l'acide nitrobenzoïque, et il est, par conséquent, le chlorure de benzoïle nitrique $C^{14}H^{4}Ch(AzO^{4})O^{2}$.

D'ailleurs on pouvait prévoir que le chlore, en agissant sur l'hydrure de benzoïle nitrique, donnerait le produit obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide nitrobenzoïque, le chlorure de benzoïle ayant été obtenu en traitant l'acide benzoïque par le perchlorure de phosphore.

Le chlorure de benzoïle nitrique a une odeur qui rappelle celle du chlorure de benzoïle, et, de même que ce composé, il a une très-grande tendance à céder son chlore en échange de différents groupes simples ou composés. A cause de cette propriété, il peut être utilement employé pour pré-

parer les produits de groupement de l'acide nitrobenzoïque, de la même manière que le chlorure de benzoïle s'emploie pour préparer ceux de l'acide benzoïque. Le gaz ammoniac le rend solide avec dégagement de chaleur et formation de nitrobenzamide; la même transformation paraît avoir lieu avec l'ammoniaque liquide, du moins j'ai observé qu'elle le solidifie en produisant une substance soluble et cristallisable comme la nitrobenzamide. L'alcool concentré le dissout en s'échauffant, et produit en même temps de l'acide chlorhydrique et de l'éther nitrobenzoïque qui se dépose en très-beaux cristaux par l'évaporation de la liqueur. L'alcool méthylique le dissout aussi avec élévation de température, et peu après il se dépose des cristaux d'éther nitrobenzométhylique. Au contact de l'aniline anhydre, la réaction est très-vive, il se dégage une grande quantité d'acide chlorhydrique, et il se forme une masse solide qui se dissout dans l'alcool en déposant des aiguilles brillantes. Le produit ainsi obtenu peut être regardé, avec toute probabilité, comme de la nitrobenzanilide. Parmi les dissolvants essayés, l'éther anhydre est le seul qui n'exerce aucune altération sur le chlorure de benzoïle nitrique; il se dépose par l'évaporation en gouttelettes qui ont toutes les propriétés de la matière employée, même quand le mélange des deux liquides a été porté à l'ébullition.

Action de l'hydrogène sulfuré.

En dissolvant l'hydrure de benzoïle nitrique dans l'alcool ordinaire, et faisant passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré, on n'observe d'abord aucune réaction, puis peu à peu la liqueur se trouble, et il se dépose une poudre blanchâtre farineuse dont la quantité augmente considérablement.

Cette substance est l'hydrure de benzoïle nitrobisulfuré, c'est-à-dire le composé employé dans lequel 2 équivalents

d'oxygène ont été remplacés par 2 équivalents de soufre provenant de 2 équivalents d'hydrogène sulfuré, comme le montre l'équation suivante :

$$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{2} + 2HS = C^{14}H^{5}(AzO^{4})S^{2} + 2HO.$$

Pour purifier ce produit et le soumettre à l'analyse, je l'ai mis en digestion avec de l'alcool tiède, puis lavé avec le même liquide et desséché à la température ordinaire.

L'expérience a donné les nombres qui suivent :

Pour l'hydrogène, le carbone et le soufre :

	I.	II.	III.	IV.
Matière.....	0,259	0,302	0,396	0,226
Acide carbonique.....	0,473	0,555	»	»
Eau.....	0,077	0,094	»	»
Sulfate de baryte	»	»	0,552	0,443

Pour l'azote :

I. $0^{gr},329$ de substance ont donné $24^{cc},5$ de gaz azote humide mesuré à + 14°,5 et à 767 millimètres de pression.

II. $0^{gr},363$ de matière ont donné $24^{cc},5$ de gaz à + 9 degrés et à 768 millimètres.

En comparant ces nombres, réduits en centièmes, avec ceux qui sont donnés par la théorie, on obtient :

		Expérience.			
	Calcul.	I.	II.	III.	IV.
Carbone	50,29	49,80	50,11	»	»
Hydrogène ..	2,99	3,30	3,45	»	»
Azote.....	8,38	8,74	8,27	»	»
Soufre.....	19,18	»	»	19,22	18,67
Oxygène	19,16	»	»	»	»
	100,00				

L'action de l'hydrogène sulfuré sur la solution alcoolique de l'hydrure de benzoïle nitrique semble donner pour unique produit l'hydrure de benzoïle nitrobisulfuré ; du moins en

évaporant l'alcool dans lequel s'est déposé le précipité, on n'obtient pour résidu que des quantités inappréciables de matière. Les analyses rapportées ont été faites sur des matières provenant de deux préparations différentes.

L'hydrure de benzoïle nitrique bisulfuré se présente sous forme d'une poudre légère grisâtre, sans odeur sensible; frotté entre les doigts, il dégage une odeur désagréable et persistante. Par le frottement, il devient électrique. Il est insoluble dans les dissolvants ordinaires.

Il fond dans l'eau bouillante, en formant des gouttelettes opaques; les vapeurs aqueuses qui se dégagent entraînent avec elles une odeur alliacée. L'alcool bouillant l'agglomère en masse, et l'éther, même à la température ordinaire, le rend visqueux et demi-transparent. L'acide sulfurique le dissout à l'aide d'une douce chaleur sans noircir : la solution est précipitée par l'eau.

L'acide nitrique ordinaire agit sur l'hydrure de benzoïle nitrique bisulfuré à une douce chaleur, en le transformant d'abord en une masse demi-fondue et boursouflée qui dégage des vapeurs nitreuses en abondance, et qui bientôt se dissout entièrement. Dans cette réaction, tout le soufre s'oxyde et se change en acide sulfurique, tandis que l'hydrure de benzoïle nitrique se régénère, et quelquefois se transforme en acide nitrobenzoïque.

Avec l'acide nitrique fumant, la réaction a lieu même à froid et avec un tel dégagement de chaleur, qu'il pourrait donner lieu à une explosion si l'on opérait sur une quantité de matière un peu considérable. L'hydrure de benzoïle nitrique qui se forme se dépose en gouttelettes par le refroidissement du liquide, et peut être obtenu avec toutes ses propriétés en le comprimant entre des doubles de papier joseph pour le débarrasser d'une matière jaune qui l'accompagne.

Une réaction de la substance en question, qui est digne de quelque intérêt, est celle qui se produit au contact de

l'ammoniaque. En faisant passer sur la matière un courant de gaz ammoniac à la température ordinaire, on observe à l'instant même un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré. Les solutions ammoniacales aqueuses et alcooliques agissent de la même manière, en éliminant le soufre à l'état d'hydrogène sulfuré. Or l'hydrure de benzoïle nitrique, comme il a été indiqué et comme on le démontrera tout à l'heure, perd son oxygène au contact de l'ammoniaque, forme de l'eau avec l'hydrogène de cette ammoniaque, et produit l'hydrobenzamide trinitrique.

L'hydrure de benzoïle nitrobisulfuré, qui possède une composition correspondante à celle du corps primitif, donne aussi une réaction correspondante, puisqu'il dégage de l'hydrogène sulfuré au lieu de l'eau, et il se forme probablement un même produit final, c'est-à-dire l'hydrobenzamide trinitrique.

Action de l'ammoniaque.

L'ammoniaque, comme on l'a annoncé au commencement, transforme l'hydrure de benzoïle nitrique en hydrobenzamide trinitrique $C^{42}H^{15}(AzO^4)^3Az^2$. Pour préparer cette substance, on mélange l'hydrure de benzoïle nitrique en poudre avec quatre ou cinq fois son poids d'ammoniaque liquide concentrée. Le liquide devient trouble et laiteux, et la matière non dissoute prend un aspect floconneux. Au bout d'un jour, la réaction peut être considérée comme accomplie, et la matière qui s'est déposée au fond du vase, et qui a un aspect résineux, est devenue compacte et constitue l'hydrobenzamide trinitrique.

Le produit brut est coloré en brun-rougeâtre quand la substance employée n'est pas assez pure, mais, en tout cas, on le purifie très-facilement en le pulvérisant, en le lavant d'abord avec de l'alcool froid, et en le faisant ensuite digérer dans de l'alcool tiède; de cette manière, on a l'hydrobenzamide trinitrique en poudre blanche et légère qui, à l'œil

nu, ne présente aucune apparence cristalline. On peut l'obtenir cristallisée en la faisant dissoudre dans l'alcool bouillant.

L'analyse du produit cristallisé a donné, pour l'hydrogène et le carbone :

	I.	II.	III.
Matière.....	0,330	0,164	0,269
Eau.....	0,107	0,056	0,0885
Acide carbonique.....	0,702	0,352	0,5765

Pour l'azote :

I. $0^{gr},1995$ de substance ont donné 27 centimètres cubes de gaz azote humide à + 10 degrés et 767 millimètres de pression.

II. $0^{gr},166$ de matière ont donné $22^{cc},5$ d'azote à + 14 degrés et 765 millimètres.

D'où :

		Analyses.		
	Calcul.	I.	II.	III.
Carbone.....	58,19	58,13	58,53	58,44
Hydrogène...	3,46	3,59	3,78	3,65
Azote.....	16,16	16,43	16,11	16,27
Oxygène.....	22,19	21,85	21,58	21,64
	100,00	100,00	100,00	100,00

L'hydrobenzamide nitrique prend naissance toutes les fois que l'hydrure de benzoïle nitrique se trouve en présence de l'ammoniaque. Ainsi l'ammoniaque alcoolique agit de la même manière que l'ammoniaque aqueuse : dans ce cas, il se fait d'abord une dissolution complète, et peu de temps après, le produit se dépose avec un aspect résineux. Les nombres de l'analyse II ont été obtenus avec une substance préparée par cette méthode. L'ammoniaque gazeuse opère aussi la transformation; il suffit de faire passer le gaz sur l'hydrure de benzoïle nitrique chauffé jusqu'à la température de sa fusion, et il se dégage une grande quantité d'eau et en même temps il se forme une masse demi-vitreuse et trans-

parente qui, en contact avec l'alcool bouillant, devient opaque et se dissout en déposant, par le refroidissement, de l'hydrobenzamide cristallisée.

J'ai remarqué que, dans les différentes méthodes de préparation de ce composé, il ne se produisait en même temps aucun autre corps. En conséquence, la réaction de l'ammoniaque sur l'hydrure de benzoïle nitrique peut être représentée par l'équation suivante :

$$3\,C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{2} + 2\,AzH^{3} = C^{42}H^{15}(AzO^{4})^{3}Az^{2}.$$

L'hydrure de benzoïle nitrique s'éloigne par cette réaction de l'hydrure de benzoïle ordinaire, qui a fourni à M. Laurent des produits différents, suivant les différentes conditions dans lesquelles il employait l'ammoniaque.

L'hydrobenzamide trinitrique est insoluble dans l'eau, dans l'éther et dans l'essence de térébenthine. L'alcool concentré et bouillant la dissout en très-petite quantité, et l'abandonne par le refroidissement en flocons blancs, qui, mieux examinés, offrent des aiguilles très-minces et brillantes. Ces flocons, desséchés, forment une masse légère douée d'un éclat soyeux. Elle ne possède ni odeur ni saveur, et, en la faisant bouillir longtemps dans l'alcool aqueux, et puis évaporant les liquides après les avoir filtrés, on obtient de l'hydrure de benzoïle nitrique cristallisé. Par conséquent, l'hydrobenzamide trinitrique en solution alcoolique se décompose par l'ébullition et régénère ses composants. La décomposition est presque instantanée, si à l'alcool chaud, dans lequel elle est en suspension, on ajoute une trace d'acide libre ; cette décomposition est instantanée, même à froid, si l'on emploie de l'alçool fortement acidulé d'acide chlorhydrique.

L'hydrobenzamide trinitrique se dissout facilement à froid dans une solution concentrée d'acide chromique. La solution est accompagnée de dégagement de chaleur, et lorsqu'on a dissous une certaine quantité de matière, le liquide

se prend en masse cristalline. Les cristaux obtenus présentent toutes les propriétés de l'acide nitrobenzoïque.

Mais la transformation la plus remarquable du composé que l'on examine, est celle qui a lieu par l'action de la potasse étendue et bouillante, ou même simplement par l'action de la chaleur.

Dans ce cas, il se forme un alcaloïde dont je vais décrire la préparation et les propriétés.

Transformation de l'hydrobenzamide trinitrique en un nouvel alcaloïde.

Quand on chauffe l'hydrobenzamide trinitrique avec une solution de potasse (formée avec un volume de potasse à 46 degrés Baumé et 50 volumes d'eau), la substance s'agglomère et produit une matière brune semi-fluide qui, par le refroidissement, devient fragile, et ne présente plus les propriétés de la matière employée. Le produit qu'on obtient ainsi, est formé en grande partie d'un alcaloïde qu'il faut dépouiller d'une matière brune avec laquelle il est mélangé. Dans ce but, on opère de la manière suivante : on dissout à chaud le produit brut dans l'alcool concentré auquel on ajoute un peu d'éther, et puis on verse dans la solution de l'acide chlorhydrique. Il se forme presque instantanément de petites aiguilles blanches et brillantes, qui constituent le chlorhydrate, et les impuretés restent dissoutes. On purifie le chlorhydrate en le faisant digérer dans l'alcool tiède, puis en le décomposant par l'alcool ammoniacal: on évapore l'alcool, on lave le résidu avec de l'eau jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de sel ammoniacal; enfin on le dissout dans l'alcool et on l'abandonne à l'évaporation spontanée. L'alcaloïde se dépose sur les parois du vase en petits mamelons blancs très-denses.

La formation de ce corps à l'aide de la solution de potasse a été la première méthode de préparation que j'aie employée. J'ai reconnu plus tard que la même transformation

peut se produire par la simple action de la chaleur. L'hydrobenzamide trinitrique, chauffée entre 125 et 150 degrés dans un bain d'huile, fond en produisant une substance visqueuse qui devient cassante par le refroidissement, et qui constitue l'alcaloïde : dans sa production il ne se forme conjointement aucun autre produit.

Je regrette de ne pouvoir maintenant communiquer l'analyse complète de la substance; mais, d'après son mode de production, la détermination de son azote et ce que je dirai sur le chlorhydrate, il me semble qu'on ne peut conserver aucun doute sur sa composition. Elle est isomérique avec l'hydrobenzamide trinitrique, et doit être regardée comme l'amarine trinitrique.

Dans la détermination de l'azote, j'ai obtenu sur $0^{gr},202$ de matière, 28 centimètres cubes de gaz azote humide à + 19 degrés et 766 millimètres de pression.

D'où l'on déduit :

	Calcul.	Expérience.
Carbone	58,19	»
Hydrogène	3,46	»
Azote.....	16,16	16,05
Oxygène	22,19	»
	100,00	

L'amarine trinitrique éprouve dans l'eau bouillante un commencement de fusion, et se dissout en petite quantité. La solution est légèrement mais nettement alcaline; elle est soluble dans l'alcool concentré et bouillant, et, par le refroidissement se dépose sans cristalliser. Pour l'obtenir cristallisée, il faut que la solution s'évapore très-lentement. Dans l'éther, elle se dissout assez bien; elle est très-soluble dans un mélange d'alcool et d'éther.

Sa solution alcoolique a une saveur très-amère, qui devient plus amère encore par l'addition d'une goutte d'acide. Elle est précipitée par le bichlorure de platine en petits ma-

melons jaunes et pesants ; elle est aussi précipitée par le bichlorure de mercure. De ses sels, je n'ai préparé que le nitrate et le chlorhydrate. Ils sont insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Le nitrate est plus soluble que le chlorhydrate, et cristallise en aiguilles après avoir été dissous dans l'alcool bouillant.

Le chlorhydrate se forme toutes les fois qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution alcoolique de l'alcaloïde, et se dépose en petites aiguilles brillantes. Il est presque insoluble dans l'alcool froid. L'alcool très-concentré et bouillant le dissout en petite quantité, et le laisse cristalliser, par le refroidissement, en aiguilles groupées.

Pour déterminer son chlore, je l'ai décomposé par l'ammoniaque en dissolution alcoolique, j'ai évaporé à sec le liquide, lavé le résidu avec de l'eau jusqu'à ce que tout le sel ammoniacal formé fût dissous, et j'ai précipité les eaux de lavage avec le nitrate d'argent. Faute de matière, je n'ai pu déterminer que le chlore et l'azote du sel.

Pour le chlore :

$0^{gr},521$ de substance ont donné 0,150 de chlorure d'argent.

Pour l'azote :

$0^{gr},1985$ de matière ont donné 25,5 de gaz saturé d'humidité à + 17 degrés et à 765 millimètres de pression.

Ces nombres s'accordent avec ceux qu'on déduit par le calcul, en admettant que la formule du chlorhydrate soit

$$C^{42}H^{15}Az^{3}O^{12}, HCh.$$

En effet, on a :

	Calcul.	Analyse.
Carbone.....	53,84	»
Hydrogène.....	3,40	»
Azote.....	14,90	15,03
Oxygène.....	20,29	»
Chlore.....	7,56	7,11
	100,00	

L'amarine trinitrique paraît seule, parmi les alcaloïdes connus, contenir, au lieu de 3 équivalents d'hydrogène, 3 équivalents de AzO^4, et il est très-remarquable que, dans cette substitution du groupe très-complexe Az^3O^{12} à 3 équivalents d'hydrogène, les propriétés basiques du composé restent inaltérées. J'espère pouvoir revenir sur l'examen de cette substance pour mieux étudier ses propriétés, et pour voir spécialement quelles transformations elle subit au contact des agents réducteurs.

Avant de terminer, une observation m'est suggérée par la double méthode de production de l'amarine trinitrique. La méthode fondée sur l'action de la solution de potasse est commune à la furfurine et à l'amarine. L'analogie qu'on trouve dans les propriétés de l'hydrobenzamide trinitrique, de la furfuramide et de l'hydrobenzamide, me fait supposer que ces trois composés doivent se modifier également aussi par l'action de la chaleur, et se convertir, par ce simple moyen, en alcaloïdes. D'un autre côté, l'intime relation qu'on observe entre toutes les hydramides me fait espérer qu'on pourra les convertir toutes en alcaloïdes par l'action de la chaleur. Maintenant, je cherche à reconnaître si ces expériences peuvent se réaliser.

De tout ce que j'ai exposé, on peut conclure :

1°. Que l'essence d'amandes amères forme, avec l'acide nitrique fumant, ou avec un mélange d'acide nitrique ordinaire et d'acide sulfurique, un produit qui contient 1 équivalent de vapeur nitreuse AzO^4 remplaçant 1 équivalent d'hydrogène;

2°. Que le produit dérivé de l'essence conserve les propriétés fondamentales du type, et qu'il est capable de reproduire les transformations nombreuses et variées du corps primitif, comme il est facile de l'apercevoir en comparant les corps dérivés de l'hydrure de benzoïle avec ceux obtenus de l'hydrure de benzoïle nitrique;

H^6O^2 hydrure de benzoïle.	$C^{14}H^5(AzO^4)O^4$ hydrure de benzoïle nitriq.
H^5ChO^2 chlorure de benzoïle.	$C^{14}H^4Ch(AzO^4)O^2$ hydrure de benzoïle chloronitrique.
H^6S^2 hydrure de benzoïle bisulfuré.	$C^{14}H^6(AzO^4)S^2$ hydrure de benzoïle nitrobisulfuré.
H^6O^4 acide benzoïque.	$C^{14}H^5(AzO^4)O^4$ acide nitrobenzoïque.
$H^{18}Az^2$ hydrobenzamide.	$C^{42}H^{15}(AzO^4)^3Az^2$ hydrobenzamide trinitrique.
$H^{18}Az^2$ amarine.	$C^{42}H^{15}(AzO^4)^3$ amarine trinitrique.
$H^{18}Az^2$, HCh chlorhydrate d'amarine.	$C^{42}H^{15}Az^2O^{12}$, HCh chlorhydrate d'amarine trinitrique.

3°. Que les produits dérivés de l'essence nitrique conservent, avec ceux qui dérivent de l'essence d'amandes amères, la plus grande analogie dans les caractères physiques, dans leurs réactions chimiques, et même dans les cas où les transformations ne dépendent que d'un simple changement moléculaire.

SUR UNE CLASSE DE COMPOSÉS AMMONIACAUX DE COBALT ;

PAR M. CLAUDET.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque en excès dans une dissolution de protochlorure de cobalt mêlé avec quatre fois son poids de chlorure d'ammonium, la liqueur prend une couleur brun foncé sans qu'aucun précipité apparaisse. En cet état, la liqueur absorbe rapidement l'oxygène de l'air ; et, en agitant fréquemment un flacon qui en est à moitié rempli, retirant le bouchon de temps en temps pour renouveler l'air, on facilite beaucoup l'absorption, qui est complète au bout de trois à quatre jours, la couleur de la dissolution passant du brun foncé au violet-rouge pendant le temps que se fait l'absorption. Si l'on remplace l'air dans cette expérience par de l'oxygène pur, l'oxydation est encore plus rapide, et peut être terminée (si la quantité de liquide n'est pas trop considérable) sans avoir besoin de retirer le bou-

chon. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution ammoniacale oxydée, préalablement acidulée fortement d'acide chlorhydrique, il se dépose une poudre dense et d'une couleur cramoisie. Il se produit en même temps une légère effervescence, due à un dégagement d'oxygène, et le liquide devient à peu près incolore, ce qui est dû à la précipitation de la totalité du cobalt sous la forme de ce nouveau composé. Le liquide refroidi est séparé de la poudre rouge, qui est ensuite lavée plusieurs fois par décantation à l'eau distillée, recueillie sur un filtre, et séchée dans un endroit chaud. La poudre ainsi obtenue est presque pure; il est cependant nécessaire, pour l'examiner, qu'elle soit cristallisée. A cet effet, on dissout la poudre dans l'eau bouillante, acidulée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique; par le refroidissement, le sel cristallise sous forme d'octaèdres réguliers, volumineux, brillants, d'une couleur rubis, ressemblant beaucoup à de gros cristaux d'alun de chrome.

Ce sel, qui possède un pouvoir colorant très-intense, est peu soluble dans l'eau froide. Une partie demande, à 60 degrés Fahreinheit (15°,5 centigrades), 244 parties d'eau; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, à laquelle il communique une couleur rouge très-foncée. A froid, la dissolution se décompose légèrement, et complétement à chaud. On remédie à cet inconvénient en l'acidulant légèrement avec de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique, les dissolutions saturées de chlorure de sodium et de potassium, l'alcool, précipitent complétement ce nouveau sel de sa dissolutiou; l'acide chlorhydrique bouillant ne le décompose pas. L'acide sulfurique chasse l'acide chlorhydrique, et forme un sulfate correspondant. La réaction cependant n'est pas complète, car, vers la fin de l'opération, il se dégage du chlore dû à quelque décomposition. L'acide nitrique transforme en partie le sel en nitrate de la base qui en faisait partie. La potasse, la soude, décomposent la dissolution de ce sel : il se précipite

de l'hydrate de peroxyde de cobalt, et il se dégage de l'ammoniaque en grande quantité. L'hydrate de baryte opère la même décomposition, mais à chaud seulement. Les carbonates de potasse et de soude ne produisent aucun effet.

Le prussiate jaune de potasse donne naissance, dans la dissolution de ce sel, à un précipité brun sale, tandis que le prussiate rouge n'en produit aucun; mais, par le repos, la liqueur laisse déposer des aiguilles jaunes brillantes.

L'hydrogène sulfuré précipite tout le cobalt à l'état de bisulfure, l'ammoniaque devenant libre en même temps. Les analyses de trois préparations différentes de ce sulfure ont donné :

	Calculé.		Trouvé.		
Cobalt.....	29,5	47,96	48,9	49,50	48,20
Soufre..	32,0	52,04	51,1	50,50	51,80
	61,5	100,00			

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution du nouveau sel, elle se décompose en ammoniaque qui se dégage, et en un oxyde de cobalt hydraté plus oxygéné, contenant un azoture de cobalt qui est précipité, le chlorure d'ammonium restant seul en dissolution. La composition de l'oxyde de cobalt précipité semble être la suivante :

$$C^3O^4 + 3HO.$$

Séché à l'air, le sel ne contient ni eau de cristallisation, ni oxygène. Lorsqu'on le chauffe au rouge sombre dans un tube de verre, une grande quantité d'ammoniaque se dégage, le chlorure d'ammonium se volatilise, et il reste un résidu de protochlorure de cobalt. Dans cette réaction, aucune trace d'humidité ne s'est produite, ce qui nécessairement aurait eu lieu, s'il avait existé de l'oxygène dans le composé.

Les analyses de ce sel ont été faites de la manière suivante : le chlore fut estimé à l'état de chlorure d'argent, obtenu en faisant bouillir la dissolution avec un excès de ni-

trate d'argent et d'acide nitrique. A froid, la précipitation par l'azotate d'argent n'est pas complète. On a déterminé le cobalt en réduisant une certaine quantité de la matière introduite dans un tube, par l'hydrogène pur avec l'aide de la chaleur. L'azote fut estimé à l'état d'ammoniaque, en distillant le sel avec de la soude caustique, recevant l'ammoniaque dans de l'acide chlorhydrique, et déterminant le poids du chlorure double d'ammoniaque et de platine. On dosa aussi l'ammoniaque, en chauffant le sel avec de la chaux sodée, en suivant la méthode Will et Warentrapp. Ce dernier procédé donne des résultats moins exacts; on a trouvé une perte en azote de 1 pour 100 environ. L'hydrogène fut déterminé par la combustion du sel avec un mélange de bioxyde de cuivre et de chromate de plomb, et de tournure de cuivre.

Ce qui suit contient quelques-uns des résultats obtenus:

20 grains de sel ont donné 31,14 Ag Cl égal à 8,445 Cl, d'où 42,22 pour 100.

12 grains de même matière ont donné 20,56 Ag Cl égal à 5,086 Cl, d'où 42,38 pour 100.

10 grains de même matière ont donné 17,08 Ag Cl égal à 4,225 Cl, d'où 42,25 pour 100.

19 grains de même matière ont donné 4,49 de cobalt, d'où 23,63 pour 100.

8,68 grains de même matière ont donné 2,04 de cobalt, d'où 23,50 pour 100.

9,48 grains de même matière ont donné 2,25 de cobalt, d'où 23,73 pour 100.

12,51 grains de même matière ont donné 2,96 de cobalt, d'où 23,66 pour 100.

14,81 grains de même matière ont donné 65,54 $PtCl^2 + NH^4Cl$ égal à 4,116 N, d'où 27,79 pour 100.

8 grains de même matière ont donné 34,64 $PtCl^2 + NH^4Cl$ égal à 2,175 N, d'où 27,20 pour 100.

13 grains de même matière ont donné 7,38 HO égal à 0,82 H, d'où 6,31 pour 100.

13,50 grains de même matière ont donné 6,70 HO égal à 855 H, d'où 6,34 pour 100.

11,655 grains de même matière ont donné 6,775 HO égal à 753 H, d'où 6,46 pour 100.

Les nombres d'équivalents de chlore, de cobalt, d'azote et d'hydrogène déduits de ces résultats, sont : 3 Cl, 2 Co, 5 Az, et 16 H, comme on peut le voir d'après les nombres calculés :

	Calculé.		Trouvé.		
3 Cl.....	106,5	42,34	42,22	42,38	42,25
2 Co	59,0	23,46	23,63	23,50	23,66
5 N.....	70,0	27,83	27,20	27,79	»
16 H.	16,0	6,36	6,31	6,34	6,46

Le sel contenant une grande quantité de chlore, on doit s'attendre à ce que la volatilisation d'une petite quantité de chlorure de plomb ou de chlorure de cuivre pendant la combustion donne une augmentation dans les résultats pour l'hydrogène, 1 équivalent de ce dernier faisant une différence de seulement 37 centièmes pour 100.

Les résultats obtenus s'accordent cependant assez bien, et comme ils ne diffèrent que peu des nombres calculés, je suis très-porté à croire que 16 est le vrai nombre d'équivalents contenus dans le sel, et je suis confirmé dans cette idée par la manière dont il est décomposé par la chaleur.

Un tube à combustion, long d'environ 65 centimètres, fut fermé par un bout et recourbé à angle droit à environ 3 centimètres de l'extrémité fermée, de manière à former une espèce de capsule. Une certaine quantité du sel fut convertie en pâte au moyen d'une petite quantité d'eau, et roulée en boulettes de la grosseur d'un pois. Quand elles furent entièrement séchées, elles furent introduites dans le tube, de manière à entrer dans la courbure : on versa ensuite doucement du mercure dans le tube, de manière à le remplir complétement, après quoi on le renversa sur une

cloche à mercure. Le mercure descendit de 7 millimètres dans le tube, à cause d'une petite quantité d'air qui restait dans la partie qui contenait le sel. La partie recourbée du tube fut alors doucement chauffée au moyen d'une lampe à alcool, jusqu'à ce que le sel fût entièrement décomposé.

Le gaz produit occupait la totalité du tube, long de 65 centimètres; en laissant le tube se refroidir, et introduisant ensuite une petite quantité d'acide chlorhydrique, la totalité du gaz fut absorbée, à l'exception d'une colonne de 20 millimètres environ en hauteur, ce qui prouvait que l'espace situé au-dessus du mercure était occupé par du gaz ammoniac. La décomposition de ce sel ne donnant pas naissance à d'autres gaz qu'à de l'ammoniaque, et ne laissant pour résidu que du chlorhydrate d'ammoniaque et du protochlorure de cobalt, n'est compatible qu'avec un certain nombre d'équivalents d'hydrogène qui est 16; car

$$3\,Cl,\ 2\,Co,\ 5\,N,\ 16\,H = 2\,CoCl + NH^4Cl + 4\,NH^3.$$

S'il y avait 1 ou 2 équivalents d'hydrogène, 1 équivalent d'ammoniaque aurait été décomposé et aurait produit de l'azote et de l'hydrogène non condensés par l'acide chlorhydrique.

Considérant maintenant les nombres ci-dessus comme exacts, et en se fondant sur la théorie de Berzelius sur les composés copulés, la composition de ce sel peut être exprimée par la formule suivante:

$$3\,(NH^4Cl) + 2\,(NH^2Co^2),$$

c'est-à-dire un composé de 3 équivalents de chlorure d'ammonium et de 2 équivalents d'ammoniaque, dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de cobalt. En effet, le sel a les caractères de ces deux composés réunis. Il a les propriétés du chlorure d'ammonium, en tenant compte de sa saveur et de sa forme; tandis que, d'un autre côté, la propriété basique des 2 équivalents d'am-

moniaque a entièrement disparu, le sel étant tout à fait neutre aux papiers réactifs. Ce corps est analogue aux remarquables composés platiniques de MM. Gros et Reiset, mais avec cette différence, que c'est une *sesquicombinaison*, si l'on peut s'exprimer ainsi, composée, comme elle l'est, de 3 équivalents d'un sel et de 2 équivalents du corps qui lui est combiné.

Une autre méthode de grouper les atomes de ce composé est la suivante, proposée par M. Graham :

$$Cl^3 \left\{ \begin{array}{l} N H^2 Co^2, \\ N H^3 N H^4, \\ N H^3 N H^4. \end{array} \right.$$

Ici, $NH^2 Co^2$ représente un ammonium dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de cobalt, tandis que $NH^3 NH^4$ représente un ammonium dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par l'ammonium lui-même, comme l'hydrogène de l'ammoniaque est remplacé par l'éthyle, le méthyle dans les bases de MM. Wurtz et Hoffman; ou :

$$Cl N \left\{ \begin{array}{l} H^2 \\ Co^2 \end{array} \right. + 2\, Cl N \left\{ \begin{array}{l} H^3 \\ N H^4 \end{array} \right. .$$

La combinaison serait alors considérée comme un sel double, composé de 1 équivalent de chlorure de cobalt ammonium et de 2 équivalents de chlorure d'ammonium, dans lequel le quatrième atome d'hydrogène serait remplacé par l'ammonium.

Ce composé a la propriété de former des sels doubles avec le bichlorure de platine et de mercure.

Sel double formé avec le bichlorure de platine.

Lorsqu'on verse une dissolution du sel dans du bichlorure de platine en excès, il se produit un précipité cristallin, soyeux, couleur peau de buffle, beaucoup moins soluble que le sel lui-même. Il peut aussi être lavé avec de l'eau, recueilli sur un filtre et séché.

Douze grains de ce sel double ont été fondus avec du carbonate de soude, dissous dans l'eau chaude et filtré pour séparer le platine de l'oxyde de cobalt. La dissolution, sursaturée par l'acide azotique et précipitée par l'azotate d'argent, a donné 20,11 grains de chlorure d'argent, ou 4,975 Cl = 41,6 pour 100. Le filtre, contenant le platine et l'oxyde de cobalt calcinés, fut traité par l'acide chlorhydrique bouillant, qui enleva le cobalt, et laissa 4,05 de platine, ou 33,75 pour 100.

18,59 grains de sel double, réduits par l'hydrogène, donnèrent 8,04 de métaux mélangés, ou 43,35 pour 100, donnant 9,60 pour 100 de cobalt.

Ce sel double est, par conséquent, formé de 1 équivalent du nouveau composé et de 2 équivalents de bichlorure de platine :

	Calculé.		Trouvé.
5 Cl.....	248,5	42,12	41,60
2 Pt..... ..	256,2	33,43	33,75
2 Co.....	59,0	10,00	9,60
5 N.....	70,0	»	»
16 H.....	16,0	»	»

et a pour formule :

$$Cl^3 \left\{ \begin{matrix} N H^2 Co^2 \\ 2 (N H^3 N H^4) \end{matrix} \right. + 2 Pt Cl^2.$$

Lorsque ce sel, après avoir été décomposé par la chaleur, est traité par l'eau régale, et que l'on a chassé l'acide à l'aide de la chaleur, la dissolution cristallise en larges tables prismatiques d'un brun orangé.

Ce sel est un chlorure double de platine et de cobalt, dans lequel les 2 équivalents de bichlorure de platine et de protochlorure de cobalt du nouveau composé se trouvent combinés.

Sel double formé avec le bichlorure de mercure.

On le prépare de la même manière que le sel précédent, en versant une dissolution chaude de sel de cobalt dans un excès de bichlorure de mercure; il se produit un abondant précipité soyeux, composé de petites aiguilles rouges. Ce sel peut être recueilli sur un filtre, être légèrement lavé à l'eau froide, et purifié en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante dans laquelle ce sel double est assez soluble.

Quinze grains fondus avec le carbonate de soude de la même manière que le sel double de platine, ont donné 18,10 de chlorure d'argent, fournissant 4,777 de chlore, ou 29,88 pour 100.

14,16 grains, réduits par l'hydrogène, ont donné 0,80 de cobalt, ou 5,65 pour 100.

	Calculé.		Trouvé.
9 Cl.....	319,5	30,00	29,84
6 Hg.....	600,0	»	»
2 Co.....	59,0	5,54	5,65
5 N.....	70,0	»	»
16 H.....	16,0	»	»

Ce sel double contient, par suite, pour 1 équivalent du composé de cobalt, 6 équivalents de bichlorure de mercure.

L'oxyde de cuivre récemment préparé s'empare du chlore du nouveau composé, laissant une dissolution rouge et fortement alcaline sans la moindre odeur ammoniacale. Elle se décompose cependant, après quelque temps de repos, en ammoniaque qui devient libre, et en hydrate de peroxyde de cobalt qui se précipite. Le composé en dissolution représente, avant sa décomposition, la base de la classe de sels en question. C'est un oxyde de même composition que le chlorure dont la composition a déjà été donnée précédemment, et dans lequel 3 équivalents d'oxygène se sont substitués à 3 équivalents de chlore.

Formule de la nouvelle base :

$$O^3 \left\{ \begin{array}{l} NH^2Co^2, \\ NH^2NH^4, \\ NH^3NH^4. \end{array} \right.$$

L'étude de ces composés de cobalt, ainsi que d'autres qui existent, étendront beaucoup sans doute nos idées sur les composés ammoniacaux.

Le chlore du chlorure original peut aussi être remplacé par un sel de cuivre, avec production d'un sel de cobalt analogue contenant l'acide du sel de cuivre et restant en dissolution. Par ce moyen, j'ai pu obtenir un sulfate, un nitrate, un oxalate, un acétate et un carbonate de la nouvelle base. Au moyen du carbonate, j'ai préparé le bromure et l'iodure qui ont la forme octaédrique du chlorure, sont également un peu solubles dans l'eau, et d'une couleur rubis encore plus foncée. On a trouvé que le bromure contenait 61,15 pour 100 de brome, la quantité calculée étant 61,80 pour 100.

On peut profiter avec avantage de cette insolubilité du composé de cobalt ammoniacal dans l'acide chlorhydrique bouillant pour préparer du cobalt chimiquement pur, et encore dans l'analyse qualitative de substances ne contenant que de petites quantités de cobalt. Pour traiter le minerai pulvérisé ou son oxyde, on le dissout dans l'eau régale, on étend d'eau et l'on filtre pour séparer la gangue ou le résidu insoluble. On ajoute ensuite un grand excès de chlorure d'ammonium, et l'on sature la liqueur par l'ammoniaque : cela fait, le tout est introduit dans un flacon de verre, et oxydé comme nous l'avons décrit dans la préparation des nouveaux sels. Pendant l'oxydation, une certaine quantité de sels se dépose, surtout lorsque les liqueurs sont un peu concentrées, à cause de son insolubilité dans une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium. La dissolution retient encore une certaine quantité du sel de

cobalt; on la fait alors bouillir avec un grand excès d'acide chlorhydrique, qui détermine la précipitation complète du nouveau composé, dissolvant en même temps de l'oxyde de fer ou d'autres oxydes précipités par l'ammoniaque. Lorsque le liquide est froid, on décante la partie limpide, et le dépôt est ensuite lavé avec de l'eau acidulée, et enfin séché. En le chauffant au rouge sombre, il est décomposé, laisse pour résidu du protochlorure de cobalt légèrement décomposé, mais entièrement exempt de tout autre métal. Réduit par l'hydrogène, il laisse du cobalt métallique pur.

De cette manière, j'ai pu directement extraire du cobalt métallique pur du minerai de cobalt gris de Tunaberg, qui est un arséniosulfure de cobalt, et révéler aussi la présence de petites quantités de cobalt dans différents échantillons d'oxyde de nickel.

Il n'est pas de Mémoire paru depuis trois ou quatre ans sur les sels ammoniacaux, qui conduise à des conclusions mieux définies que les résultats précédents. M Fremy a, dernièrement, annoncé qu'il s'occupait d'une longue recherche sur la même classe de composés, sur lesquels il a publié quelques résultats généraux importants (1). Le docteur A. Genth semble aussi avoir produit plusieurs des sels de la nouvelle base décrite dans cette feuille, mais ses analyses diffèrent entièrement des miennes (2).

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXXII.

(2) *Gazette chimique*, 1851, page 28.

NOTE DE DIOPTRIQUE;

PAR M. A. BRAVAIS.

En traduisant, pour ce Recueil scientifique, le beau Mémoire de M. Gauss, intitulé : *Recherches dioptriques* (1), j'ai été curieux d'étudier, d'une manière encore plus étendue, s'il était possible, le cas des lunettes, soit astronomiques, soit terrestres, soit construites d'après les principes de Galilée. En général, ces instruments sont considérés comme ayant le tirage de leurs tubes préparé pour un œil qui ne verrait nettement que les objets placés à l'infini, et les calculs qui les concernent se trouvent singulièrement simplifiés par cette hypothèse.

Un tel système optique, formé par une série de lentilles disposées suivant un même axe, est défini par cette propriété, que tout faisceau de rayons parallèles qui le pénètre, sans s'écarter beaucoup de la direction de l'axe, sort aussi à l'état de faisceau parallèle au delà de sa dernière surface réfringente. Il est remarquable que ces systèmes, dont l'importance pratique est si grande, échappent précisément aux lois générales développées par M. Gauss, et ne possèdent pas les quatre points *caractéristiques* signalés par l'illustre auteur.

Je supposerai que l'on ait son Mémoire sous les yeux, et j'en conserverai les notations. Je rappellerai que l'axe commun des surfaces réfringentes est pris pour axe des x; que N^o, N^* représentent les abscisses des points où la première et la dernière surfaces coupent cet axe, et que n^o, n^* sont les indices de réfraction des milieux initial et final.

(1) Page 259 de ce volume.

Ceci posé,

$$y = \frac{\beta^0}{n^0}(x - N^0) + b^0,$$

$$z = \frac{\gamma^0}{n^0}(x - N^0) + c^0,$$

étant les équations de la route initiale du rayon lumineux,

$$y = \frac{\beta^*}{n^*}(x - N^*) + b^*,$$

$$z = \frac{\gamma^*}{n^*}(x - N^*) + c^*,$$

étant les équations de la route finale du même rayon, après sa sortie du système, M. Gauss démontre que l'on a

$$b^* = gb^0 + h\beta^0, \qquad c^* = gc^0 + h\gamma^0,$$
$$\beta^* = kb^0 + l\beta^0, \qquad \gamma^* = kc^0 + l\gamma^0,$$

$\frac{g}{h}$ étant l'avant-dernière, et $\frac{k}{l}$ la dernière réduite d'une certaine fraction continue de la forme

$$u^0 + \cfrac{1}{t' + \cfrac{1}{u' \ldots + \cfrac{1}{t^* + \frac{1}{u^*}}}};$$

les quotients incomplets de cette fraction dépendent des indices des milieux successifs, des rayons des sphères et des intervalles qui séparent leurs centres, de la manière qui a été indiquée par M. Gauss (1).

Le cas remarquable des systèmes dioptriques qui laissent aux rayons lumineux leur parallélisme primitif, se présente lorsque la fraction continue dont nous venons de parler devient nulle, c'est-à-dire lorsque l'on a $k = 0$, et l'illustre géomètre en examine les conséquences, dans les articles XI et XII de son Mémoire.

(1) Pages 265 et 266 de ce volume.

Les deux *points principaux* nommés E, E* par M. Gauss, ainsi que les deux *foyers principaux* F, F*, s'éloignent alors simultanément pour se porter à l'infini, et l'on ne peut plus se servir de la considération de ces points pour déduire la route finale de la route initiale, ou pour déterminer le lieu de l'image d'après celui de l'objet. Toutefois il existe alors encore un point remarquable situé sur l'axe, dont la connaissance permet de résoudre facilement le problème précédent, et dont le rôle est analogue à celui des quatre points mentionnés par M. Gauss.

Pour le faire voir, je reprends les formules données dans l'article XI, savoir :

$$\xi^* = \mathrm{N}^* - \frac{n^\circ h - g\,(\xi - \mathrm{N}^\circ)}{n^\circ l}\,n^*,$$

$$\eta^* = \frac{\eta}{l} = g\eta, \qquad \zeta^* = \frac{\zeta}{l} = g\eta;$$

dans ces formules, ξ, η, ζ sont les coordonnées du point lumineux arbitrairement choisi, mais à petite distance de l'axe; ξ^*, η^*, ζ^* sont les coordonnées du point où se forme le foyer réel ou virtuel des rayons qui ont complétement traversé le système des surfaces réfringentes successives.

De la première de ces trois équations on tire facilement

$$\xi^* n^\circ l - \xi n^* g = \mathrm{N}^* n^\circ l - \mathrm{N}^\circ n^* g - n^\circ n^* h,$$

et, si l'on pose

$$\frac{\mathrm{N}^* n^\circ l - \mathrm{N}^\circ n^* g - n^\circ n^* h}{n^\circ l - n^* g} = \mathrm{D},$$

celle-ci pourra être mise sous la forme

$$(\xi^* - \mathrm{D})\,n^\circ l - (\xi - \mathrm{D})\,n^* g = 0.$$

Ainsi le point de l'axe ayant D pour abscisse, jouira de cette propriété, 1° que tout objet situé dans un plan normal à l'axe donnera son image sur un deuxième plan pareillement normal à l'axe, et situé du même côté que lui par rapport au point D, et 2° que les distances du plan de l'objet et du plan

le l'image à ce point D seront entre elles dans le rapport constant $n^o l : n^* g$.

En outre, on peut aussi déterminer sur l'axe un certain point C, dont l'abscisse sera donnée par l'équation

$$C = \frac{l\xi^* - \xi}{l-1} = D + \frac{l(\xi^* - D) - (\xi - D)}{l-1} = D + \frac{n^o l^{\frac{1}{2}} - n^* g^{\frac{1}{2}}}{l^{\frac{1}{2}} - g^{\frac{1}{2}}} \frac{D-\xi}{n^o l},$$

et l'on aura alors

$$\xi^* - C = \frac{\xi - C}{l};$$

cette équation, étant rapprochée de

$$\eta^* = \frac{\eta}{l}, \quad \zeta^* = \frac{\zeta}{l},$$

montre que le point C, ainsi déterminé, est un centre de similitude entre l'image et l'objet. La similitude est directe, si l est positif; elle est inverse dans le cas contraire.

Dans le cas le plus ordinaire, le milieu initial et le milieu final parcourus par les rayons lumineux sont de même nature; c'est ce qui arrive entre autres dans les lunettes. Alors on écrira

$$n^* = n^o = 1,$$

et, remarquant que l'on a $g = \frac{1}{l}$, on trouvera

$$D = \frac{N^* l^2 - N^o - hl}{l^2 - 1},$$

$$\xi^* - D = \frac{\xi - D}{l^2},$$

$$C = D - \frac{\xi - D}{l}.$$

Le nombre l représente ce que l'on nomme, en dioptrique, *le grossissement de l'appareil;* cette quantité est négative dans les lunettes qui renversent, comme la lunette astronomique; elle est positive dans celles qui donnent des images droites. Dans le premier cas, le point C est situé entre les deux plans focaux conjugués à abscisses ξ, ξ^*; dans

le second cas, il est situé au delà de la ligne de jonction de ces points et de l'autre côté du point D. De là résulte, pour trouver le foyer conjugué d'un point lumineux, tel que P, la construction suivante : « de P, abaissez sur l'axe » la perpendiculaire Pp, et comptez, à partir du point D » vers p, une longueur Dp^* égale au quotient de Dp par le » carré du grossissement. Comptez aussi, à partir de D » vers p, si la lunette renverse, et en sens inverse dans le » cas contraire, une longueur DC égale à la longueur Dp » divisée par le grossissement. Joignez PC et prolongez, » s'il le faut, cette ligne jusqu'à sa rencontre en P* avec le » plan p^*P* mené par p^* normalement à l'axe; P*. sera le » point cherché. »

Le plan passant par D jouit de cette propriété importante, que tous les points qui y sont contenus ont leurs foyers conjugués en d'autres points du même plan ; et quant au point D, considéré comme point lumineux, il coïncide avec le foyer de ses propres rayons. On pourrait même se servir de cette propriété pour trouver sa position; il suffirait, en effet, de faire $\xi = \xi^* = \mathrm{D}$ dans l'équation

$$\xi^* = \mathrm{N}^* - \frac{n^o h - g(\xi - \mathrm{N}^o)}{n^o l} n^*.$$

On pourrait ainsi appeler le point D le point *confocal* du système.

Dans le cas des lunettes, on sait que l'image de la surface antérieure de l'objectif se forme un peu au delà de l'oculaire, et y détermine un petit disque lumineux connu sous le nom d'*anneau oculaire* (*Ort des Auges* en allemand). Ces deux plans sont l'image l'un de l'autre, et en écrivant, avec M. Gauss, que l'abscisse du plan de l'anneau oculaire est égale à N**, on trouvera facilement

$$\mathrm{D} - \mathrm{N}^{**} = (\mathrm{N}^{**} - \mathrm{N}^o) \frac{n^* g}{n^o l - n^* g},$$

$$\mathrm{D} - \mathrm{N}^{**} : \mathrm{D} - \mathrm{N}^o :: n^* g : n^o l,$$

et si l'on pose $n^* = n^0 = 1$, $g = \frac{1}{l}$,

$$D - N^{**} = \frac{D - N^0}{l^2} = \frac{N^{**} - N^0}{l^2 - 1}.$$

D'où l'on voit que, dans les lunettes à fort grossissement, le point D sera toujours très-voisin de l'anneau oculaire, et situé un peu au delà dans les lunettes à anneau oculaire extérieur. Mais, dans les lunettes de Galilée, où l'anneau oculaire est intérieur, le point D est situé entre l'anneau oculaire et l'oculaire, et généralement plus rapproché du premier.

Il résulte de ce qui précède que, dans le cas des grossissements très-forts appliqués aux objets très-éloignés, l'image se forme à une distance infiniment moindre que l'objet. Par exemple, si, avec une lunette astronomique grossissant mille fois, on regarde le globe lunaire, son image se formera à une distance de la lunette un million de fois moindre que la distance réelle, soit à environ 380 mètres, et l'image virtuelle formée en ce lieu aura des dimensions mille fois moindres que celles de l'objet.

Le point D jouit encore de la propriété remarquable que, si l'on y place un point lumineux, ou un foyer réel ou virtuel, tout le système optique agira sur les rayons pour augmenter ou diminuer leur divergence naturelle, sans déranger leur point de concours; de sorte qu'un tel appareil modifiera un cône donné de rayons, de manière à le rétrécir ou à l'élargir, mais sans déplacer en aucune façon le lieu de son sommet.

Lorsque la lunette se décompose en un système objectif et en un système oculaire indépendant du précédent, et pouvant glisser tout d'une pièce par rapport au système objectif immobile, nommons F, F′ les foyers principaux de première et de deuxième espèce du système objectif; F*, F′* ceux du système oculaire; φ^0 la distance focale principale du système objectif; φ' celle du système oculaire; ξ l'abscisse

du lieu de l'objet sur l'axe ; ξ^* celle de son image ; et ξ' [illegible] du point de l'axe qui sert de foyer conjugué à ξ, par rap[illegible] au système objectif, et à ξ^* par rapport au système ocul[illegible] Soient enfin η, ζ, η^*, ζ^*, η', ζ' les autres coordonnées [illegible] ces trois points.

On aura, par le passage à travers le système objectif,

$$F^* - \xi' = \frac{(\varphi^0)^2}{\xi - F},$$

et, par le passage à travers le système oculaire,

$$F'^* - \xi^* = \frac{\varphi'^2}{\xi' - F'};$$

d'où l'on tire

$$\frac{(\varphi^0)^2}{\xi - F} + \frac{\varphi'^2}{F'^* - \xi^*} = F^* - F'.$$

Lorsque l'on a profité du tirage de la lunette pour faire coïncider les points F', F*, il est clair qu'elle est dans les conditions des systèmes à distance focale infinie, et l'on a alors

$$F - \xi : F'^* - \xi^* :: (\varphi^0)^2 : \varphi'^2.$$

Mais on peut appliquer au cas actuel les formules de M. Gauss (1), qui donnent les valeurs de g, h, k, l, dans le cas de deux lentilles, puisque chacun des deux systèmes oculaire et objectif agit comme une lentille simple ; on fera donc, dans ces formules,

$$t' = \varphi^0 + \varphi',$$

d'où

$$g = -\frac{\varphi'}{\varphi^0}, \quad h = \varphi^0 + \varphi', \quad k = 0, \quad l = -\frac{\varphi^0}{\varphi'};$$

donc on aura

$$F - \xi : F'^* - \xi^* :: l^2 : 1,$$

proportion dans laquelle l continue à représenter le grossissement de la lunette. Les points F, F'* sont alors deux foyers conjugués. Cette relation nous fournit un nouveau procédé pour obtenir la position du point D, en y faisant $\xi = \xi^* = D$.

(1) Page 284 de ce volume.

Mais lorsque, par l'effet de la variation du tirage de la lunette, F′, F* ont cessé de coïncider, la proportion précédente n'a plus lieu, et l'on a alors

$$\frac{1}{F'^* - \xi^*} = \frac{l^2}{F - \xi} + \frac{F^* - F'}{\varphi'^2},$$

$$F^* - \xi^* = \frac{F - \xi}{l^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{(F - \xi)(F^* - F')}{(\varphi^0)^2}}.$$

Quant au rapport de l'image à l'objet, on l'obtiendra en écrivant :

$$\frac{\eta'}{\eta} = \frac{\zeta'}{\zeta} = \frac{\varphi^0}{\xi - F},$$

$$\frac{\eta^*}{\eta'} = \frac{\zeta^*}{\zeta'} = \frac{F'^* - \xi^*}{\varphi'},$$

$$\frac{\eta^*}{\eta} = \frac{\zeta^*}{\zeta} = \frac{\varphi^0}{\varphi'} \frac{F'^* - \xi^*}{\xi - F} = -\frac{1}{l} \frac{F^* - \xi'}{F' - \xi'}.$$

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — OCTOBRE 1851.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
															A MIDI	à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	744,36	+13,0		741,46	+17,4		739,36	+17,4		739,18	+14,2		+18,0	+10,5	Pluie	S.
2	745,42	+13,8		745,89	+14,4		745,93	+15,6		748,02	+ 9,0		+16,1	+ 9,4	Pluie	S. S. O.
3	748,60	+12,0		749,06	+13,6		749,21	+15,4		752,29	+11,5		+15,7	+ 8,9	Pluie	S. O.
4	739,39	+11,6		748,03	+14,5		748,48	+14,7		750,57	+12,4		+16,0	+10,4	Couvert	S. S. O
5	753,30	+13,8		753,52	+15,0		753,07	+16,1		754,27	+12,5		+17,0	+ 9,6	Très-nuageux	S. S. O.
6	756,53	+14,5		756,45	+15,0		755,98	+15,6		756,14	+13,2		+15,9	+ 7,5	Couvert	S. O.
7	753,62	+15,8		755,28	+17,8		754,53	+17,8		755,13	+15,0		+18,2	+13,2	Très-nuageux	O.
8	755,30	+14,4		755,91	+13,2		756,09	+15,0		753,74	+ 9,2		+15,0	+12,2	Couvert	O.
9	757,61	+11,9		757,01	+15,7		756,02	+14,3		756,39	+16,2		+16,3	+ 7,8	Couvert	S.
10	760,01	+16,5		760,69	+18,2		761,56	+19,9		764,08	+15,6		+19,9	+14,0	Couvert	O.
11	766,05	+13,0		765,80	+19,3		764,86	+20,4		765,65	+15,4		+20,6	+11,8	Très-nuageux	S. S. O.
12	766,95	+11,7		766,54	+17,6		765,81	+19,8		766,00	+13,8		+19,9	+ 8,9	Nuageux	S.
13	764,66	+ 9,8		763,70	+15,2		762,11	+18,4		761,35	+12,5		+18,5	+ 8,5	Couvert	S.
14	759,39	+11,5		758,57	+17,0		757,77	+16,2		756,96	+13,8		+16,6	+ 9,4	Couvert	S. O.
15	750,49	+13,0		748,40	+13,6		745,35	+15,6		742,83	+12,9		+15,6	+11,6	Couvert	S. S. O.
16	748,49	+10,6		748,57	+12,1		748,20	+12,5		749,60	+ 7,8		+13,2	+ 6,5	Couvert	S. O.
17	752,43	+ 8,9		753,31	+12,1		754,83	+12,3		757,50	+ 5,8		+12,8	+ 5,0	Nuageux	O. N. O.
18	760,02	+ 7,5		760,24	+12,6		759,83	+13,7		760,77	+ 8,1		+13,7	+ 2,4	Beau ciel	N. O.
19	761,20	+ 9,8		761,01	+14,8		760,84	+15,3		761,64	+10,2		+15,3	+ 7,3	Couvert	S. S. O.
20	761,34	+13,3		760,86	+15,9		760,01	+16,2		759,28	+12,9		+16,6	+11,8	Couvert	N. N. E.
21	757,29	+ 9,6		756,90	+10,1		756,12	+10,7		756,33	+10,0		+10,7	+ 8,9	Couvert	S. S. E.
22	758,31	+ 8,8		758,68	+12,2		758,74	+12,5		761,20	+ 8,4		+12,7	+ 5,1	Couvert	S.
23	763,02	+ 6,8		763,50	+10,0		763,06	+14,2		764,30	+10,0		+14,5	+ 4,6	Couvert	E. N. E.
24	764,97	+11,8		764,73	+12,6		764,30	+12,8		763,79	+10,5		+13,0	+10,0	Couvert	N.
25	764,38	+10,8		764,21	+11,8		764,11	+11,0		763,78	+10,5		+11,7	+10,2	Couvert	E. N. E.
26	761,40	+10,2		760,90	+13,0		760,12	+13,8		760,16	+ 6,9		+14,6	+ 9,1	Couvert	N. E.
27	760,21	+ 6,1		760,06	+12,0		759 13	+ 14,2		760,90	+11,4		+14,4	+ 5,3	Beau	O. N. O.
28	759,96	+10,6		759,15	+12,8		756,36	+12,2		753,16	+10,3		+12,6	+ 8,6	Couvert	O.
29	743,08	+10,4		741,72	+10,2		740,64	+ 8,0		740,62	+ 5,8		+10,8	+ 9,9	Pluie	O.
30	743,82	+ 5,1		744,21	+ 6,6		744,25	+ 7,2		745,24	+ 2,6		+ 7,4	+ 2,7	Couvert	S. S. O.
31	746,13	+ 3,8		746,69	+ 5,7		747,48	+ 5,6		749,48	+ 4,6		+ 5,6	+ 0,9	Couvert	O. N. O.
1	751.61	+13,7		752,33	+ 15,5		752,08	+16,2		753,48	+12,9		+16,8	+10,4	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	759,10	+11,1		758,70	+15,0		757,96	+16,0		758,16	+11,3		+16,3	+ 8,3	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4,585
3	756,60	+ 8,5		756,43	+10,6		755,85	+11,1		756,27	+ 8,3		+11,6	+ 6,9	... Moy. du 21 au 31	Terr. 5,279
	755,80	+11,0		755,84	+13,6		755,31	+14,3		755,98	+10,8		+14,8	+ 8,8	... Moyenne du mois	+ 11°,6

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXXIII. (3e Série.)

Pages.

ervations sur la chaux et sur deux nouvelles combinaisons de cette base avec les sesquioxydes de fer et de hrome; par M. J. PELOUZE..... 5
alyses de trente-quatre échantillons authentiques de sels de varechs; par M. GOLFIER-BESSEYRE..... 14
te sur l'analyse des alliages de cuivre et de zinc; par MM. RIVOT et BOUQUET..... 24
Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche; par M. EBELMEN..... 34
Mémoire sur les combinaisons des carbonates métalliques avec les carbonates alcalins et ammoniacaux; par M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE..... 75
Observations météorologiques du mois de juillet 1851..... 107
Recherches sur la constitution moléculaire des bases organiques; par M. le Dr W. HOFMANN. (Traduit par M. *Aug. Dubois.*)..... 108
Note sur les matières albuminoïdes; par M. L. MELSENS... 170
Sur quelques produits de l'action de l'acide azotique sur l'acide citraconique; par M. SAM. BAUP..... 192
Recherches sur les dilatations; par M. J.-ISIDORE PIERRE... 199
De l'action des bases sur les sels, et en particulier sur les arsénites; par M. ALVARO REYNOSO..... 244
Observations météorologiques du mois d'août 1851..... 248
Recherches des substances inorganiques dans les sarments de vignes, ainsi que dans les feuilles, dans le raisin et dans les pepins; par M. BERTHIER..... 249
Recherches dioptriques; par M. GAUSS. (Traduit par M. *A. Bravais.*)..... 259
Action de la chaleur rouge sur l'alcool et sur l'acide acétique; par M. MARCELLIN BERTHELOT..... 295
Mémoire sur le dosage du brome; par M. LOUIS FIGUIER... 303
Note sur la préparation des acides métalliques; par M. ALVARO REYNOSO..... 324

Solution du problème du son, fondée sur la constante atomique des fluides; par M. Potter.....
Observations météorologiques du mois de septembre
Observations sur la sursaturation des dissolutions salines, par M. H. Loewel.....
Recherches sur les propriétés optiques biréfringentes des corps isomorphes; par M. H. de Senarmont....
Recherches sur la chaleur spécifique des dissolutions salines, par M. C.-C. Person.....
Recherches sur la chaleur latente de dissolution; par M. Person.....
Mémoire sur quelques nouveaux produits dérivés de l'acide benzoïque par l'action de l'acide nitrique; par Dr César Bertagnini.....
Sur une classe de composés ammoniacaux de cobalt; par M. Claudet.....
Note de dioptrique; par M. A. Bravais.....
Observations météorologiques du mois d'octobre 1851
Table des matières du tome XXXIII.....

PLANCHES.

Pl. I. — Mémoire sur les combinaisons des carbonates métalliques avec les carbonates alcalins et ammoniacaux. — Note sur les matières albuminoïdes.

ERRATA. (Tome XXXIII.)

Page 7, ligne 2, *au lieu de* 132°,36, *lisez* 132°,86.
Page 7, ligne 8, même correction.
Page 26, avant-dernière ligne, *au lieu de* 0gr,515, *lisez* 0gr,525
Page 35, dernière colonne du tableau, *au lieu de* 1,229, *lisez*
Page 36, ligne 12 en remontant, *au lieu de* 143mm,80, *lisez* 7
Page 44, ligne 10 en remontant, dernière colonne du tableau 0,001 889, *lisez* 0,000 889.

FIN DE LA TABLE DU TOME TRENTE-TROISIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

Sur les Tubercules Albuminoides,
par W.L. Wilson.

Tissu cellulaire artificiel et fibrine.

Fig. 1.

Fig. 3.

Fig. 2.

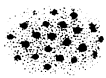


Fig. 4.

Dessiné et Gr

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R

MAY 2 6 1939